

#20
5-3-00
DOL
10/13
GP1621

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Re: Appeal to the Board of Patent Appeals and Interferences

In re PATENT Application of
Berscheid, et. al.

Application No. 08/860,007

Filed: August 4, 1997

For: BIOCIDAL ALCOHOLS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE

Hon. Asst. Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:



Group Art Unit: 1621

Examiner: Shippen

April 28, 2000

RECEIVED

MAY 02 2000

TECH CENTER 1600/2900

- 1 **NOTICE OF APPEAL:** Applicant hereby appeals to the Board of Patent Appeals and Interferences from the decision (not Advisory Action) dated of the Examiner twice/finally rejecting claims
- 2 **BRIEF** on appeal in this application attached in triplicate.
- 3 An **ORAL HEARING** is respectfully requested under Rule 194 (due two months after Examiner's Answer -- unextendable).
- 4 Reply Brief is attached in triplicate (due two months after Examiner's Answer).
- 5 "Small entity" verified statement filed: herewith. previously.

6 FEE CALCULATION:		Large/Small Entity	
If box 1 above is X'd, see box 12 below <u>first</u> and decide:		enter \$	\$
If box 2 above is X'd, see box 12 below <u>first</u> and decide:		enter \$	\$
If box 3 above is X'd, see box 12 below <u>first</u> and decide:		enter \$	\$
If box 4 above is X'd,		enter nothing	- 0 - (no fee)
7. Original due date: February 30, 20000			
8. Petition is hereby made to extend the original due date to cover (1 months) the date this response is filed for which the requisite fee is attached (2 months) (3 months) (4 months) (5 months)		\$ 190	\$190
9. Enter any previous extension fee paid [] previously since above <u>original</u> due date (item 7); [] with concurrently filed amendment		-	-
10. Subtract line 9 from line 8 and enter: Total Extension Fee		\$190	
11. <input type="checkbox"/> TOTAL FEE ATTACHED =		\$190	

12. *Fee NOT required if/since paid in prior appeal in which the Board of Patent Appeals and Interferences did not render a decision on the merits.

CHARGE STATEMENT: The Commissioner is hereby authorized to charge any fee specifically authorized hereafter, or any missing or insufficient fee(s) filed, or asserted to be filed, or which should have been filed herewith or concerning any paper filed hereafter, and which may be required under Rules 16-18 (missing or insufficient fee only) now or hereafter relative to this application and the resulting Official document under Rule 20, or credit any overpayment, to our Account/Order Nos. 50-0687, order No. 62-651 for which purpose a duplicate copy of this sheet is attached. This CHARGE STATEMENT does not authorize charge of the issue fee until/unless an issue fee transmittal form is filed.

Farkas & Manelli, PLLC

Att:

Customer No.: 20736

Jeffrey S. Melcher
Reg. No. 35,950
Tel: (202) 261-1045
Fax: (202) 887-0336

05/01/2000 SLUANG1 00000035 08860007

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT Application of
Berscheid, et. al.

Application Serial No. 08/860,007

Filed: August 4, 1997

For: BIOCIDAL ALCOHOLS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE



Group Art Unit: 1621

Examiner: Shippen

April 28, 2000

REPLY BRIEF

Hon. Asst. Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

Appellants submit herewith a Reply Brief in triplicate in accordance with 37 C.F.R. § 1.193(b) along with a petition for 2 months extension.

The Appellants submit that the claimed invention is patentable over the cited references for the many reasons advanced in the Appeal Brief. Appellants provide the following additional remarks in response the Examiner's Answer.

Claims 8, 14, 16-18, 21-25 are patentable under 35 U.S.C. § 103(a) over *Hopp.*

The Appellants respectfully traverse the Examiner's argument that the 'rule' that 'compounds of a homologous series are recognized as possessing a community of properties in common' is accurate. It is known that there is an +I effect (inductive) for aliphats which can give impact in all positions of the benzene ring, but they are superimposed by +/- M (mesomeric) effects, which are active in *o*- and *p*- positions of the benzene ring (for example Cl group with +M and -I effect and C≡N group with -M, -I effect). The theory of +/- I effects

*No Not Enter
See Papers 20.21*

and +/- M effects may be known, however, this theory cannot be used to ignore experiments that have uncovered unexpected activity of a compound.

RECEIVED

MAY 02 2000

TECH CENTER 1600/2900

In the present application, unexpectedly, the lipophily and topology plays a major role for the biocidal activity of the presently claimed formulas I and II (see attachment), even more than homologue, isomeric or electronic (+/- I, +/- M) effects.

Claims 8, 13, 14, 16-18, 21-25 and 33-35 are patentable under 35 U.S.C. § 103(a) over *Sipos*.

The Appellants submit that the present invention is not obvious and that the 'rule' that 'compounds of a homologous series are recognized as possessing a community of properties in common,' as alleged by the Examiner, is not always true. It is not obvious by reading *Sipos* that the activity of the presently claimed compounds depends on (i) topology instead of homology and (ii) the lipophily of structural parts. The claimed structural types provide unexpectedly high activity. The attached screening results contain the MIC values of 11 reference compounds not disclosed in present application. There is a conclusive explanation based on topologic arguments (including some homologues) and on lipophilic/hydrophilic arguments. The screening results (see attachment) show that the activity of the biocidal alcohol as claimed for formulae I and II can be explained by a common structure of a lipophilic unit and a hydrophilic OH group that is separated by a (rigid) spacer unit of around 3 to 4 carbon atoms within an aliphatic chain, which has a branch on the beta position to the benzene ring.

For example, the strong impact of lipophilic substituents such as CH_3 , C_2H_5 or Cl either at the benzene ring or the alcohol CH_2 chain (compounds 4, 5, 6) compared to 3-phenylpropanol (1) cannot be explained by isomeric or homologue effects. The dialkyl substitution of the spacer chain has the highest impact on the β -position of the aliphatic spacer unit, which is not expected from looking at isomeric effects (compare 2 vs. 1 and k)

In supramolecular chemistry one can find a lot of examples where topology plays a major role over other electronic and homologue effects and especially over isomery, especially for the chemistry of host guest interactivity. Attached is one literature reference, but there are many more articles if one searches this sector of chemical investigation.

R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2539-2552: A triply-bridged dye molecule, its synthesis and solvatochromic and halochromic effects to different isomeric structures is shown in table 7 (page 2542). For example 1,2-dimethylbenzene show a significant shift in UV spectra while 1,4-dimethylbenzene does not. This effect is explained by sterical reasons and the topology of the molecule. The 1,2-dimethylbenzene fits to the host structure while the 1,4-isomer does not. This demonstrates that the simple view of isomers having similar activity is not always true.

Conclusion

For all of the reasons advanced in Appellant's Brief On Appeal and for the reasons advanced above, it is submitted that the present invention as recited in each of Appellant's claims is in proper condition for allowance. Accordingly, Appellants respectfully request that the Board allow claims 8, 13, 14, 16-18, 21-26 and 33-35 over the cited references.

Respectfully submitted,
Farkas & Manelli, PLLC

By


Jeffrey S. Melcher
Reg. No.: 35,950
Tel. No.: 202.261.1045
Fax. No.: 202.887.0336

2000 M Street, N.W, 7th Floor
Washington, D.C. 20036-3307

ATTACHMENT



Results of screening biocidal alcohols

0. Test method

To obtain comparable data the alcohols were measured within a **standard formulation** of

Rewopal MPG 40	25.0 g
aromatic alcohol	10 mmol
Water (demin.)	ad 100.0 g

Lactic acid for adjusting the pH value to 7.0 (which is important for the dilution process for the antimicrobicidal tests)

Rewopal MPG 40 is a phenolmonoglycol ether. No components of the mixture above contains antimicrobial agents as mentioned in *Sipos*. To eliminate some effects of the basic composition the MIC (minimal inhibiting concentration) values of the blank value have been set equal to 100%. Every effect of the alcohols tested has been measured against this blank value. The test method for the MIC values is disclosed in the present application.

The MIC values in relation to the blank value are given in brackets in the following text (only a different presentation of the values shown in the table page 17 of the PCT/EP95/05068). Therein for example '(50%)' means that this compound shows in average 50% of the minimal inhibiting concentration than the blank value do and therefore is somewhat active. 25% is more active; 12.5% is the most active in this comparison; bold values are compounds claimed in the present application.

Average means average of the results against *s. aureus*, *c. albicans*, *p. funi*, *a. niger* (without *p. vulgaris*), see also table attached.

1. Basic results

The active structure has the following type:



Lipophilic unit

Benzene groups or alicycles

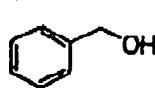
rigid spacer unit

$(CH_2)_n$ $n=3-5$
also $C=C$

Hydrophilic alcohol function

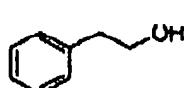
The MIC values correlate with the lipophilicity of the alcohols tested due to structural reasons. An optimum of activity is found for the structure shown above. Some examples will explain this:

1.1 Substituted n-phenyl alkanols



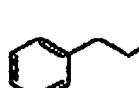
a

(47%)



b

(50%)



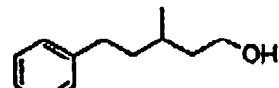
1

(50%)



c

(25%)



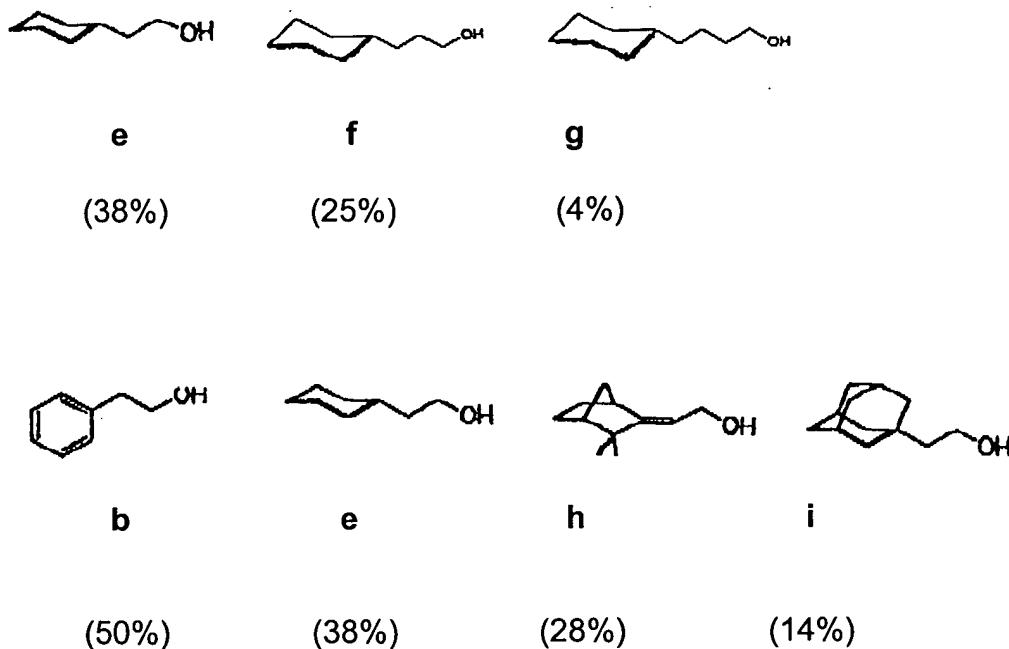
d

(13%)

Results: the activity increase with longer chain. 3-methyl-5-phenyl-pentanol (**d**) with $n=5$ is in this homologue group the most active compound. Tests were not done with $n>5$.

Explanation: the results are in accordance with the above mentioned general activity structure. Important is a significant distance between the lipophilic benzene ring and the hydrophilic OH group.

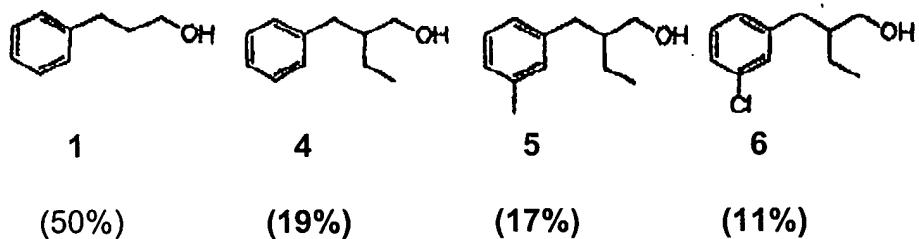
1.2 Alicycles instead of benzene rings



Results: the activity of the alicyclic homologues increase with chain length (**e**, **f**, **g**). The exchange of the benzene ring by alicyclic structural units as cyclohex(en)yl, norbornyl or adamantyl groups results in increasing activity (**b**, **e**, **h**, **i**)

Explanation: these results confirm the importance of the lipophilicity of the 'lipophilic unit' of the activity structure mentioned under 1.) instead of the topology. The adamantyl unit is from higher lipophilicity due to the hydrogen atoms pointing outside the ball sphere. The homology of the cyclohexyl rings is only important to gain a significant distance for the 'spacer unit'.

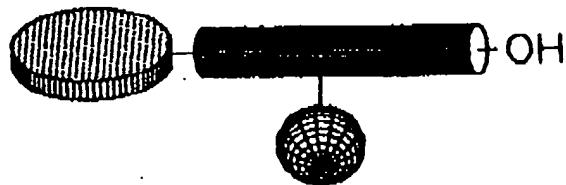
1.3 Substituents in the benzene ring



Results: the activity is increased from 3-phenyl alcohol (**1**) to the 2-methyl substituted alcohol **4** and from **4** to the benzene ring chlorine substituted compound **6**.

2. Optimized structure and activity has a lipophilic branch within the rigid spacer unit

The optimized structure has a branch within the spacer unit

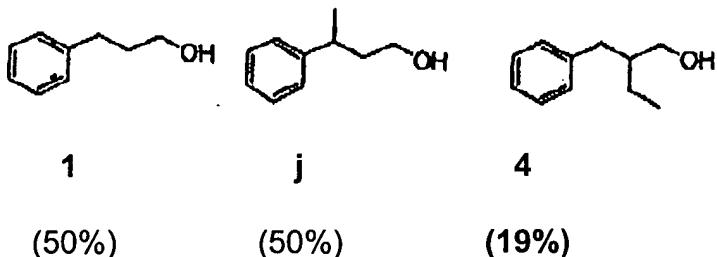


Lipophilic unit
Benzene groups or
alicycles

rigid spacer unit
 $(\text{CH}_2)_n$ n=3-5
also C=C

Hydrophilic alcohol function

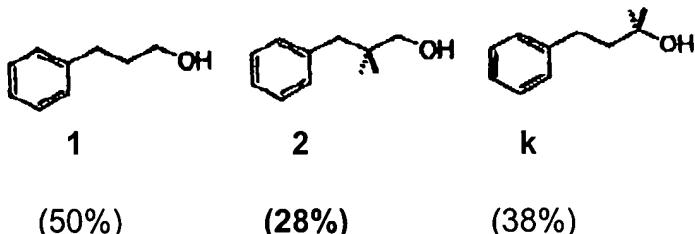
2.1 Position of alkyl substitution within the spacer unit



Results: the activity is increased from 3-phenyl alcohol (**1**) by alkyl substitution in 2-position as shown for 2-methyl-3-phenylpropanol (**4**). No impact is seen with substitution at the position neighboured to the phenyl group as shown for 3-methyl-3-phenylpropanol (**j**).

Explanation: the (lipophilic alkyl) substituents are more effective if they are in the middle of the spacer unit (CH_2 chain). Best position for activity is the β -position to the benzene ring as shown for 4.

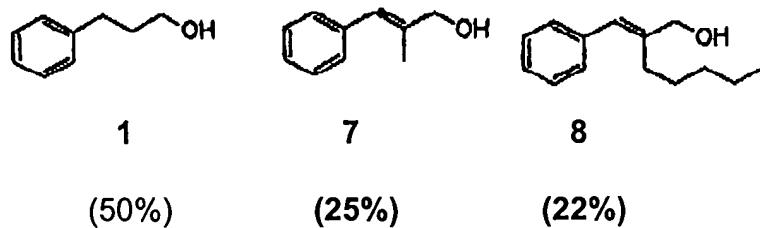
2.2 Position of dialkyl substitution within the spacer unit



Results: in the case of dimethyl substitution the 2,2-disubstitution show impact on activity (2,2-dimethyl-3-phenylpropanol **2**) while 1,1-substitution does not as shown for 1,1-dimethyl-3-phenylpropanol (**k**).

Explanation: the dialkyl substitution is more effective if they are in the middle of the spacer unit (CH_2 chain), especially in the β -position (2). Much less activity is found for γ -position (k).

2.3 Rigidity of spacer unit and substitution within the spacer unit

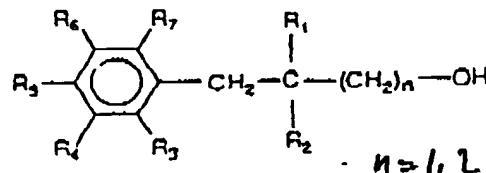


Results: if the spacer unit is more rigid, together with a substitution in β -position more activity is found (7,8).

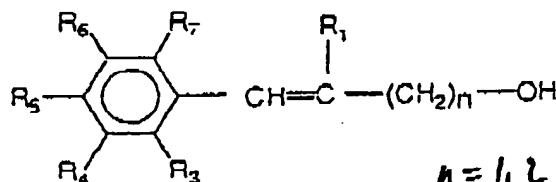
Explanation: A *rigid* spacer unit as shown in 7 and 8 is effective if there are lipophilic alkyl substituents in the middle of the spacer unit. The α -position to the benzene ring ensures an optimum of rigidity

3. Structure of compounds claimed in the present application fit optimized structure.

The optimized structure of the screening tests result to the formula I and II as claimed in the present application.



I



II

Lipophilic unit
Benzene groups

rigid spacer unit
 $(\text{CH}_2)_n$ $n=3-4$
also $\text{C}=\text{C}$

Hydrophilic alcohol function

The **lipophilic unit** in both formulas is represented by the benzene ring itself or with substituents R_3 to R_7 , wherein R_3 to R_7 are selected from lipophilic groups like alkyl, alkenyl, alkinyl, halogen, nitrile or thiocyanate.

The **spacer unit** is represented by a C_3 ($n=1$) or C_4 ($n=2$) alkyl chain which fits the minimum distance between the lipophilic unit and the hydrophilic alcohol function as demonstrated in 2.1.

The branch is best positioned in the middle of the CH_2 chain as shown in 2.1. The best position also for $n=2$ is the β -position of the benzene ring.

The branch substituents are lipophilic alkyl chains either one substituent or in formula I disubstitution by alkyl chains.

In terms of rigidity there is a benefit from a $\text{C}=\text{C}$ double bound as claimed for formula II. The α -position to the benzene ring ensures an optimum of rigidity.

The **hydrophilic alcohol function** is essential for activity.

MIC (minimal inhibition concentration) values of biocidal alcoholsData in $\mu\text{mol}/100 \text{ ml}$ test solution

Formula no.	S. Aureus	P. Vulgaris	C. Albicans	P. Funi	A. Niger	Average*
Blank value	2.500	1.250	1.250	625	1.250	100%
1	1.250	625	625	313	625	50%
2	313	313	313	313	313	28%
3	2.500	2.500	625	156	156	47%
4	313	2.500	313	156	156	19%
5	156	2.500	313	156	156	17%
6	156	2.500	156	78	156	11%
7	625	2.500	313	156	313	25%
8	39	1.250	313	313	156	22%
a	1.250	2.500	625	313	625	50%
b	1.250	625	625	313	625	50%
c	625	625	313	156	313	25%
d	78	2.500	156	156	156	13%
e	625	1.250	625	313	313	38%
f	313	313	625	156	156	25%
g	78	2.500	39	39	39	4%
h	313	2.500	313	313	313	28%
i	156	2.500	156	156	156	14%
j	1.250	625	625	313	625	50%
k	625	625	625	313	313	38%

* Calculation: $(\text{MIC}_{S.aureus}\text{alcohol}/\text{MIC}_{S.aureus}\text{blank value} + \text{MIC}_{C.albicans}\text{alcohol}/\text{MIC}_{C.albicans}\text{blank value} + \text{MIC}_{P.funi}\text{alcohol}/\text{MIC}_{P.funi}\text{blank value} + \text{MIC}_{A.niger}\text{alcohol}/\text{MIC}_{A.niger}\text{blank value})/4$ (without P.vulgaris)



R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle

Konkav-Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

Ralf Berscheid^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{a,c}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn^b,
 Gerhard-Domagk-Str. 1, W-5300 Bonn 1

look at page 2537, 2542, 2543

Eingegangen am 13. April 1992

Key Words: Dyestuffs / Host-Guest chemistry / Macrocyclic compounds / Molecular switches

Concave Triphenylmethane Dyestuffs

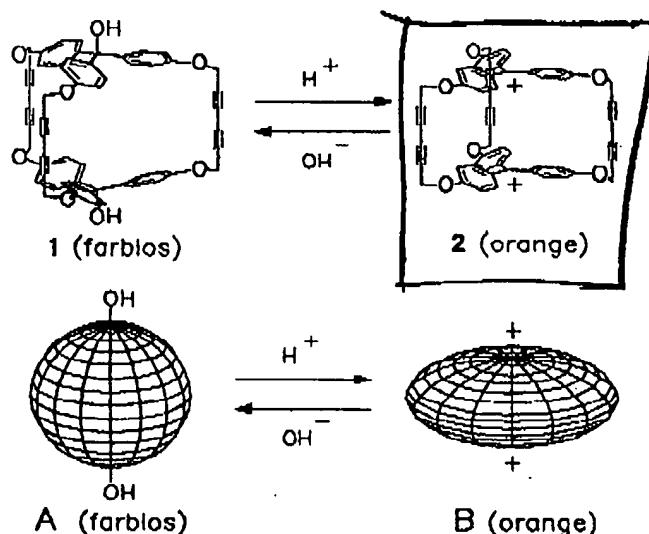
Triply- and doubly-bridged as well as dye molecules (2, 18, and 11) connected by a single chain were prepared including the corresponding phenolphthalein and fluorescein derivatives (24a-c). The concave orange-coloured triphenylmethane dye 2 exhibits solvatochromic and halochromic effects

different to nonmacrocyclic reference substances. The triphenylmethane dyes are reversibly transferred to the corresponding uncoloured macrocycles by changing the pH. The structures of 9, 22b, and 22c were confirmed by X-ray analyses.

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese erster Vertreter makrobicyclischer Konkavfarbstoffe 2 auf Triphenylmethanbasis, eines neuen Farbstofftyps, bei dem typische Chromophore einen großen Molekülhohlraum umrahmen bzw. diesen formen^[1]. Dies bedeutet, daß Chromophor und Molekülhohlraum „gekoppelt“ sind. Gelingt es, einen Gast in den Hohlraum zu bringen, so ist mit einer Gast-selektiven Faränderung zu rechnen, ähnlich wie dies mit Chromoionophoren und kleinen Metallionen als Gästen möglich ist^[2]. Obwohl das Triphenylmethan-Grundgerüst und dessen pH-abhängige Farbänderung schon lange bekannt sind^[3], wurden derartig möglicherweise „pH-schaltbare“ Struktureinheiten bislang nicht in Wirtmoleküle mit großem Hohlraum^[4] integriert.

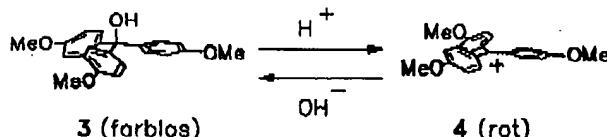
reversible switching by pH

Schema 1. Durch pH-Änderung „schaltbare“ Hohlraumform in makrobicyclischen Triphenylmethan-Verbindungen; oben am Beispiel von 1/2; unten schematisch (idealisiert)



Die dreifache Verbrückung zweier Triphenylmethan-Einheiten führte uns zu den makrobicyclischen Wirtverbindungen 1 und 2 (Schema 1). Im Gegensatz zu der trivialen Dehydroxylierung des unverbrückten Triphenylmethanols 3 zu 4 (Schema 2) führt die Bisdehydroxylierung von 1 zu 2 zu einer Veränderung der Form des Molekülhohlraums (in Schema 1 idealisiert skizziert) und zu zwei unterschiedlichen Seiten der Triphenylmethyl-Chromophore. Während für die Außenseite des konkaven Farbstoffmoleküls 2 ähnliche Wechselwirkungen wie für das unverbrückte Kation 4 erwartet werden, sollte die durch die Verbrückung erzeugte Innenseite zu modifizierten Eigenschaften führen, die 4 nicht bieten kann. Die Hohlraumverbindung 2 sollte nach unseren Erfahrungen^[5] nicht nur zum Einschluß kleiner organischer Gastmoleküle befähigt sein, sondern auch die durch eine solche Wechselwirkung erzeugten Änderungen sollten sich in gewissen Verschiebungen der längstwelligen Absorptionsbande des Wirtes äußern; im Falle der nichtverbrückten Verbindung 4 sollten solche zusätzlichen Farbverschiebungen hingegen nicht auftreten.

Schema 2. Triviale Halochromie des unverbrückten Referenzsystems 3/4^[3]



Zur Prüfung dieser Überlegungen untersuchten wir den Konkavfarbstoff 2 hinsichtlich Solvatochromie und Halochromie sowie des Einflusses von Gastverbindungen auf die längstwellige Absorptionsbande, jeweils im Vergleich zur nichtkonkaven Referenzverbindung 4.

Um ein möglichst umfassendes Bild zu bekommen, stellten wir außerdem die einfachverkettete Vergleichsverbin-



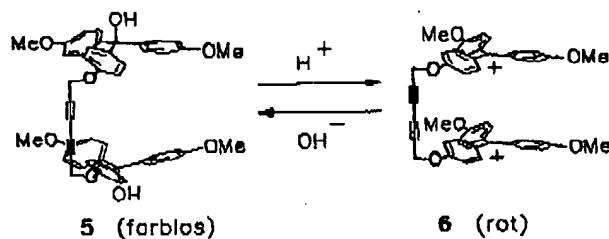
2540

dung 6, das monocyclische Dikation 11 sowie das dreifach-verbrückte Monokation 18 her. Zur Darstellung von monocyclischen Dikationen 24, die zu 11 strukturverwandt sind, wurde eine einheitliche Synthesestrategie ausgearbeitet.

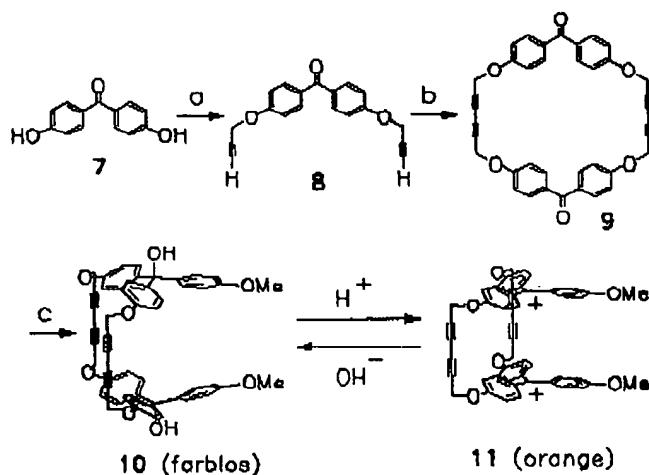
1. Synthesen

Den makrobicyclischen Konkavfarbstoff 2 erhält man in nur drei Schritten aus handelsüblichem Aurin (*p*-Resolsäure)^[16]. Die Behandlung von 2 mit Hydroxid-Ionen führt zur Bildung des farblosen Dihydroxymakrobicyclus 1, der sich durch Protonierung reversibel zu die farbige Bistritylverbindung 2 überführen lässt. Die offenkettige Vergleichsverbindung 6 (Schema 3) wurde bereits beschrieben^[6].

Schema 3. pH-abhängige „Schaltung“ der einfach verbrückten Bistritylverbindungen 5/6



Schema 4. Synthese des dikationischen Makrocyclus 11: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 4 Äquiv. 3-Brom-1-propin, 2.8 Äquiv. K_2CO_3 , Aceton, Rückfluß 3 h, 95%. – b) 5 Äquiv. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, Pyridin/MeCN (4:1, v/v), 60°C, 1 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , 1. Cyclohexan/THF 3:2, v/v; 2. CH_2Cl_2), 34%. – c) Grignard-Lösung aus 2.4 Äquiv. Mg und 2.4 Äquiv. 4-Bromanisol, Et_2O , Rückfluß, 30 min, Zugabe von 1 Äquiv. 9, Rückfluß 2 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/ $Et_2O/CH_2Cl_2/NEt_3$, 10:30:1:1, v/v), 29%. – d) 10 Äquiv. $HBF_4 \cdot Ac_2O$, 0°C, 30 min, 56%.

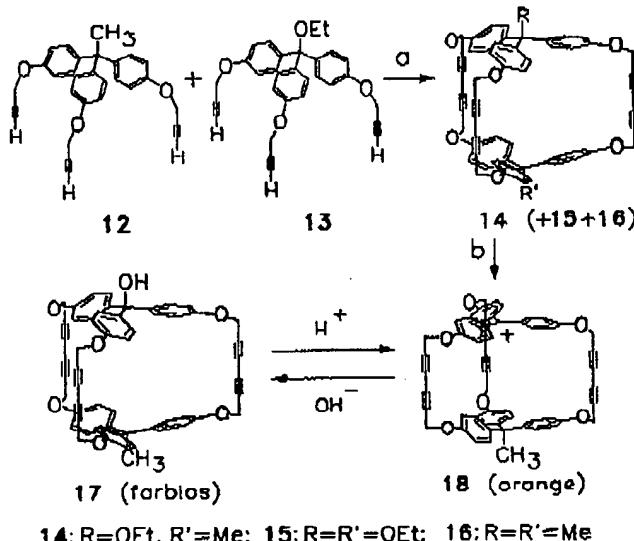


Die Synthese des farbigen Makrocyclus 11 beginnt mit der Propargylierung von 4,4'-Dimethoxybenzophenon (7) zum Bis(propinylether) 8 (95%, Schema 4). Dieser wird mit $Cu(OAc)_2$ in Pyridin/Acetonitril (4:1, v/v) oxidativ zu 9 cy-

clodimerisiert (52% Ausbeute). Die Röntgenkristallstruktur seines Dichlormethan-Clathraten ist in Abb. 1 gezeigt. Die gut getrocknete Verbindung 9 wird durch zweifache Grignard-Addition von 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid zum Makrocyclus 10 umgesetzt (29% nach Säulenchromatographie), aus dem durch Umsetzung mit $HBF_4 \cdot Ac_2O$ in Acetanhydrid das farbige Dikation 11 (als BF_4^- -Salz) mit 56% Ausbeute erhalten wird.

Durch gemischte Cyclodimerisierung von 12 und 13 erhält man den Makrobicyclus 14 mit 14% Ausbeute (nach Säulenchromatographie) neben geringeren Anteilen der beiden Makrobicyclen 15 und 16^[6] (Schema 5). Die Abspaltung der Ethoxyschutzgruppe aus 14 mit HBF_4 in Acetanhydrid führt zum orangefarbenen Monokation 18 (72%), das sich wiederum pH-abhängig reversibel in die monohydroxylierte Form 17 überführen lässt.

Schema 5. Synthese des monokationischen Makrocyclus 18: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 1 Äquiv. 12, 1 Äquiv. 13, 18 Äquiv. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, MeCN/Pyridin (4:1, v/v), 60°C, 1 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:3, v/v), 14%. – b) 10 Äquiv. $HBF_4 \cdot Ac_2O$, 0°C, 1 h, 72%.



14: R=OEt, R'=Me; 15: R=R'=OEt; 16: R=R'=Me

Auf der Grundlage der vorangegangenen Synthesen erarbeiteten wir ein allgemeines Konzept zur Darstellung dikationischer Makrocyclen 24a–c vom Triphenylmethantyp aus Triphenylmethan-Farbstoffen wie 19a bzw. Xanthenvorläufern 19b, c (Schema 6). Es geht von Phenolphthalein (19a) sowie den allgemein bekannten Xanthenvorläufern Fluorescein (19b) und Eosin B (19c) aus. Im Falle des Phenolphthaleins konnte das erwünschte Spirolacton 22a durch Umsetzung mit 3-Brom-1-propin in Ethanol mit 96% Ausbeute erhalten werden. Weitere Produkte wurden nicht beobachtet.

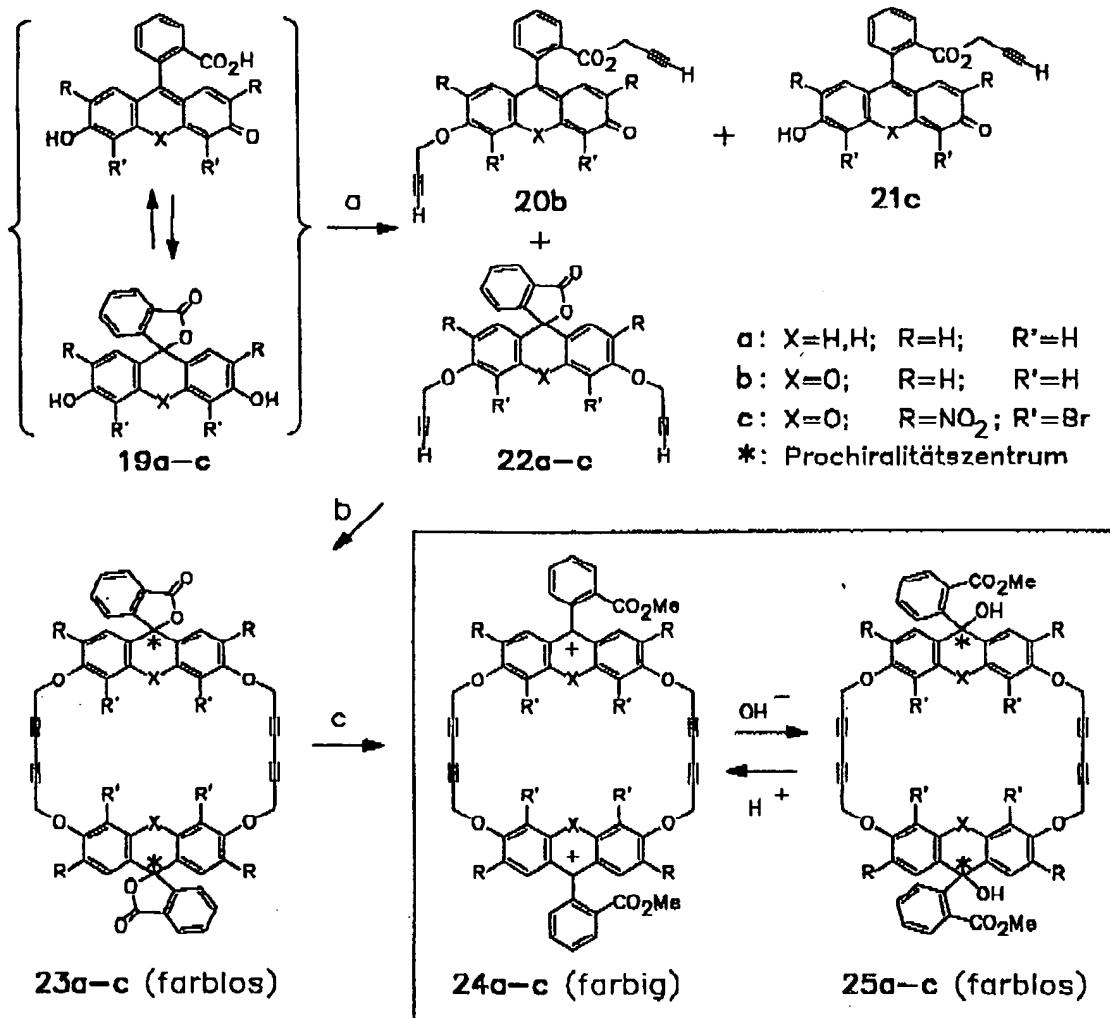
Die Umsetzung der Xanthenderivate 19b, c führt zu wesentlich geringeren Ausbeuten von 9–10%. Als Hauptprodukte entstehen die Propinester 20 und 21 mit intaktem Xanthengerüst. Im Falle des Fluoresceins werden 9.5% des erwünschten Spirolactons 22b erhalten und 76% des kon-



Konkav Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

2541

Schema 6. Allgemeines Syntheseschema zur Darstellung diktationischer Makrocyclen **24a–c** mit Triphenylmethan-Einheit aus Xanthen-Vorläufern **19a–c**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 4 Äquiv. 3-Brom-1-propin, 2,8 Äquiv. K_2CO_3 , DMF oder EtOH, $60^\circ C$, 2 h. – b) 6 Äquiv. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, MeCN, $60^\circ C$, 6 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/Aceton 4:1, v/v). – c) 2,4 Äquiv. $Me_3O^+BF_4^-$, CH_2Cl_2 , $25^\circ C$, Ultraschall, 5 h



stitutionisomeren Propinesters **20b**. Beim elektronegativ substituierten Xanthen Eosin B wird das Spirolacton **22c** in ähnlich niedriger Ausbeute erhalten (9.0%). Als Hauptprodukt entsteht jedoch die nur monopropargyierte Verbindung **21c** mit vollständig erhaltenem Xanthengerüst, bei der nur die Säurefunktion reagiert hat. Dies könnte auf eine sterische Hinderung der in α, α' -Stellung substituierten phenolischen OH-Gruppen zurückzuführen sein und würde das Auftreten des Dipropins **20b**, wenn man vom unsubstituierten Fluorescein ausgeht, erklären.

Die nachfolgende oxidative Cyclodimerisierung der Diproplactone **20a–c** zu den stereoisomeren Bis(spirolacton)makrocyclen **23a–c** erfolgt unter Anwendung einer neuen Variante^{16c} der Eglinton-Reaktion mit Hilfe von $Cu(OAc)_2$ in Acetonitril bei $60^\circ C$ (mit 38, 13 bzw. 9% Ausbeute nach säulenchromatographischer Trennung). Durch Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wird eine

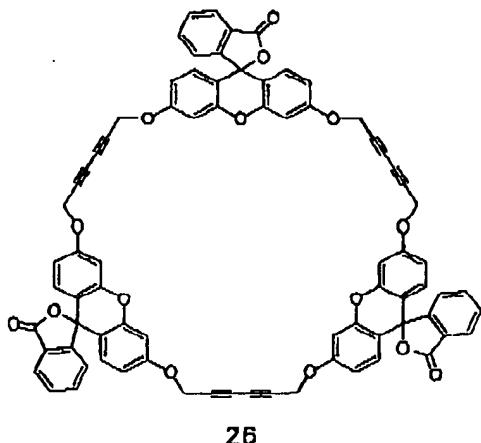
besonders schonende Umsetzung erzielt. So schlägt die Verwendung des sonst üblichen Pyridins im Falle des Eosin-derivats **22c** fehl: Der Bis(propinether) **22c** zerstellt sich zu nicht näher untersuchten farbigen Produkten; die Zielverbindung **23c** wird nicht gebildet. Erst durch Verwendung von reinem Acetonitril als Solvens wird der erwünschte farblose Bis(spirolacton)makrocyclus **23c** erhalten.

Bei der Cyclisierung von **22b** konnte durch präparative Dickschichtchromatographie neben dem Dimeron eine geringe Menge an Cyclotrimerem (**26**) isoliert werden.

Die Umsetzung der farblosen Makrocyclen **23a–c** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat führt in guten Ausbeuten zu den entsprechenden diktationischen Verbindungen **24a–c** (72–99%), die im Falle von **24a** und **24b** farbig sind. Durch Basezugabe werden die Makrocyclen entfärbt und nach Säurezugabe die farbigen Spezies zurückgehalten¹⁷.

2542

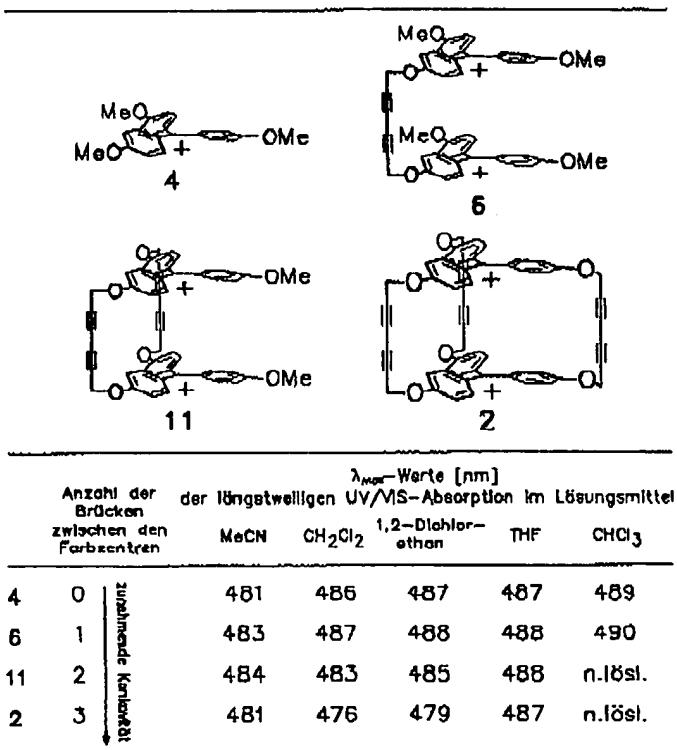
R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle



2. Solvatochromie- und Halochromieeffekte

Die starre dreifache Verbrückung des Triphenylmethan-systems in den Makrobicyclen 1 und 2 hat den Aufbau eines vergleichsweise großen und starren Hohlraums zur Folge. Als Konsequenz davon beeinflussen sich nicht nur die beiden Ladungen in den zwei starr verknüpften Triphenylmethyl-Kationen in 2, sondern auch die Lichtabsorption wird — verglichen mit dem offenkettig verknüpften System 6 und dem Makromonocyclylus 11 — zwar nicht drastisch, aber signifikant verändert. Tab. 1 stellt die λ_{\max} -Werte der längst-

Tab. 1. Solvatochromieeffekte des Konkavfarbstoffes 2 im Vergleich mit den farbigen Referenzverbindungen 4, 6 sowie 11 (UV/Vis-Absorptionen [nm])



welligen UV/Vis-Absorption der im Text erwähnten Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber.

Der Vergleich zeigt, daß gegenüber der offenkettigen Ver gleichsverbindung 4 lediglich für das bicyclische 2 größere hypsochrome Abweichungen zu finden sind (bis ca. 10 nm); außerdem fällt eine Unregelmäßigkeit des Trends der λ_{max} -Werte beim Lösungsmittel Acetonitril auf. Bezogen auf Dichlormethan finden wir beim offenkettigen 4 und dem einfach verbrückten Dikation 6 hypsochrome Verschiebungen beim Übergang zu Acetonitril als Lösungsmittel (-5 bzw. -4 nm), während hingegen das mit „molekularer Nische“ ausgestattete 11 und das mit Hohlraum verschene 2 zunehmend bathochromie Verschiebungen der längstwelligen UV/Vis-Absorptionen zeigen (+1 bzw. +5 nm). Dieses Verhalten könnte auf die zunehmende Fähigkeit der (mehrfach) verbrückten Farbstoffe zur Einlagerung von Acetonitril im Hohlraum zwischen den beiden Triphenylmethan-Farbzentren zurückgehen, die beim Makrobicyclus 2 nach Modellbetrachtungen eine gewisse Einebnung der propellerartig verdrillten *para*-Phenylengruppen und damit eine bathochrome Verschiebung zur Folge haben kann.

Table 7: Influence of guest molecules on UV/VIS.

Schema 7. Einfluß von „Gastmolekülen“ auf die längstwellige UV/Vis-Absorption [nm] der farbigen Wirtverbindung 2 im Vergleich zur nichtverbrückten Referenzverbindung 4, gemessen in Dichlormethan. + bedeutet eine bathochromie Verschiebung der längstwülligen UV/Vis-Bande von 2 gegenüber 4; - entspricht Hypsochromie

+ means bathochromic shift. inclusion of 14-15

	+1		0		0		0		+3
	0		0		0		0		0
	+2.5		0		0		+2		+1
	+1.5		0		+1		+2		0
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
	0		+1		+1		+2		+2
	+1.5		0		+1		+2		+2
<img alt="Biphenyl ring" data									

UV/Vis-Untersuchungen in Dichlormethan scheinen diese Annahme zu stützen: so bewirkt die sukzessive Zugabe von Acetonitril zu einer Lösung des Konkavfarbstoffs 2 in Dichlormethan eine bathochrôme λ_{max} -Verschiebung von bis zu 3 nm, wohingegen die offenkettige Vergleichsverbindung 4 keine Verschiebung zeigt. Auch andere ungesättigte flache „Gastverbindungen“ erzeugen bei 2, nicht jedoch bei

Konkav-Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

4 bathochrome Verschiebungen in ähnlicher Größenordnung (Schema 7).

Die beobachteten UV/Vis-Verschiebungen sind klein, aber reproduzierbar. Auch Konkurrenzexperimente (erst Zugabe von *p*-Xylol: keine Verschiebung; dann Zugabe von *o*-Xylol: $\Delta\lambda_{\max} = +2.5$ nm) führen zur Bestätigung der Verschiebungswerte. Es muß bedacht werden, daß alle Untersuchungen in Dichlormethan, in dem sich die untersuchten Neutralmoleküle sehr gut lösen, durchgeführt wurden. Solvophobe Effekte als Triebkraft zur Komplexbildung sind daher kaum vorhanden. Für symmetrische Polymethine, zu denen die Verbindungen 2 und 4 zählen, werden üblicherweise nur sehr schwache Solvatochromie-Effekte gefunden¹¹.

Bei flachen aromatischen „Gast“molekülen wird eine Abhängigkeit der bathochromen Verschiebungen von Form und Elektronenreichtum der Aromaten gefunden. In der Reihe der Alkyarene erhält man die größten Werte bei Mehrfachsubstitution wie im Falle des *o*- und *m*-Xylols sowie von Mesitylen, *p*-Xylol, dessen Substitutionsmuster für das Einlagern in den *C*₃-symmetrischen Hohlraum von 2 weniger günstig sein sollte, zeigt keine Änderung der längstwelligen Absorption (s. Schema 7).

Die elektronenreichereren methoxysubstituierten Aromaten führen erwartungsgemäß zu den größten bathochromen Verschiebungen von 2 verglichen mit 4. Der hypsochrome Einfluß des Nitrobenzols widerspricht der unten aufgeführten Deutungsmöglichkeit der Effekte, könnte aber durch eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung der Nitrogruppe an den Alkinbrücken des Makrobicyclus 2 hervorgerufen werden, was bei der Referenzverbindung 4 nicht möglich ist.

Zur Untersuchung der Halochromie wurden verschiedene Salze in definierter Menge zu einer Dichlormethanlösung der Farbstoffe gegeben. Nach dem Schütteln wird eine langsame Verfärbung der Lösung beobachtet, die in allen untersuchten Fällen nach spätestens einer Minute ihr Intensitätsmaximum erreicht hat.

Die beobachteten Farbverschiebungen können einerseits durch die Einebnung der propellerartig verdrillten Benzolringe (Bathochromie durch Ausdehnung des π -Systems) oder durch ein „Ausbauen“ des Triphenylmethan-Chromophors verursacht werden, wie dies unten dargestellt ist. Andererseits ist auch denkbar, daß das Einlagern eines Neutralmoleküls in das Innere des Konkavfarbstoffs 2 – analog der Situation in einem Kondensator – das elektrische Di-

polmoment der beiden Chromophor-Einheiten von 2 beeinflußt und damit eine Änderung der Lichtabsorption bewirkt. Das Gastmolekül würde sich dann ähnlich einem Isolator in einem Dielektrikum verhalten.

Nähere Untersuchungen zur Deutung der beobachteten Solvatochromie-Effekte werden derzeit durchgeführt¹².

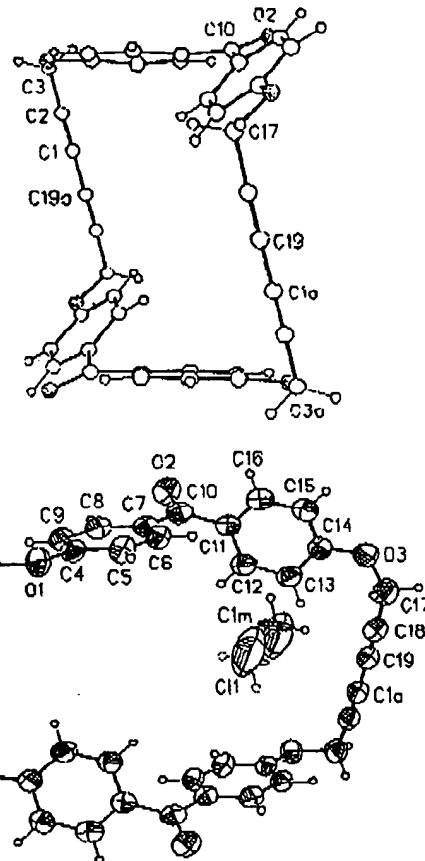
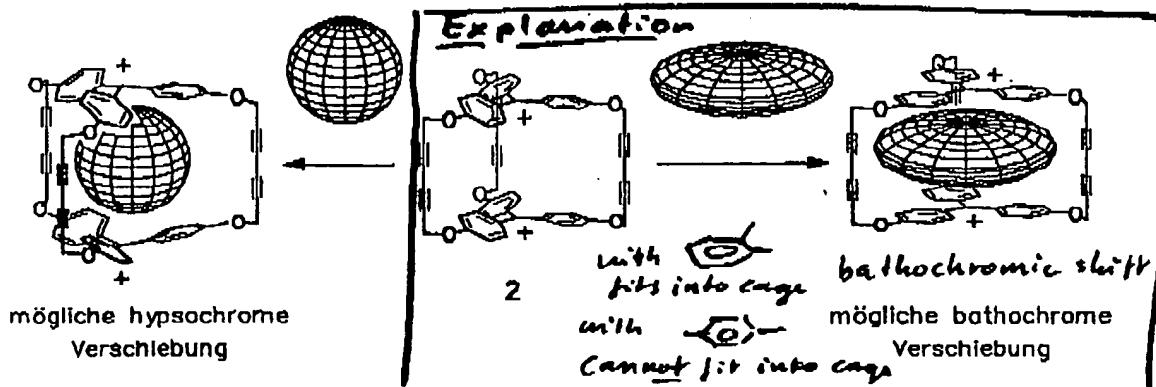


Abb. 1. Struktur von 9 · CH_2Cl_2 im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]: C10—O2 122.6(3), C7—C10—C11 120.7(2), C1—C2 117.9(6), C1—C19a 138.6(6), C18—C19 118.3(6), C10—C10a 955, $\chi(\text{C4-9})-\chi(\text{C4a-9a})$ 928, C10—C3—C17a 90.8, C3—C10—C17 124.3, C3a—C17—C10 124.3, C11—C1m 155.0(24), C11—C1a 362, C11—C18 372, C11—C17 373, C11—C2a 386



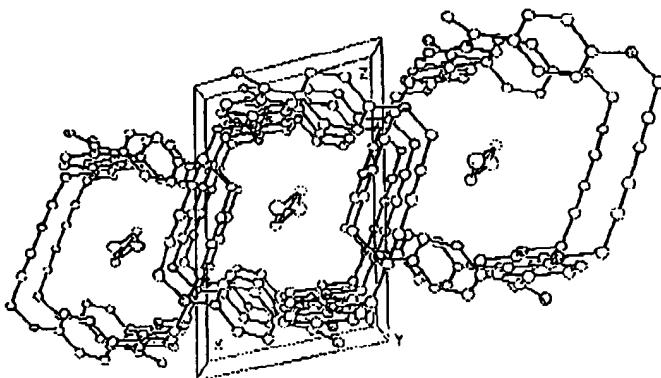


Abb. 2. Kristallpackung von $9 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$; Blick entlang der γ -Achse. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

3. Röntgenstrukturen

Die Verbindung $9 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert aus Dichlormethan als 1:1-Addukt aus (Abb. 1). Sie ist sesselförmig gefaltet (Winkel $\text{C}10 - \text{C}3 - \text{C}17a = 90.8^\circ$, $\text{C}3 - \text{C}10 - \text{C}17 = 124.3^\circ$ und $\text{C}3a - \text{C}17 - \text{C}10 = 124.3^\circ$); die Benzolringe sind exakt planar, und die Ebenennormalen der Benzolringe in einer Benzophenon-Einheit schließen einen Winkel von 48.6° ein. Zwei Benzolringe sind parallel zueinander angeordnet und 928 pm voneinander entfernt (gemessen als Abstand der Schwerpunkte). Die Diinbrücken sind geringfügig verbogen (Winkel $\text{C}2 \equiv \text{C}1/\text{C}19a \equiv \text{C}18a = 2.8^\circ$) und 1168 pm voneinander entfernt (gemessen als Abstand der Mittelpunkte $\equiv \text{C}1 - \text{C}19a \equiv$ und $\equiv \text{C}1a - \text{C}19 \equiv$). Der intramolekulare Abstand der beiden Carbonylkohlenstoffatome beträgt 955 pm.

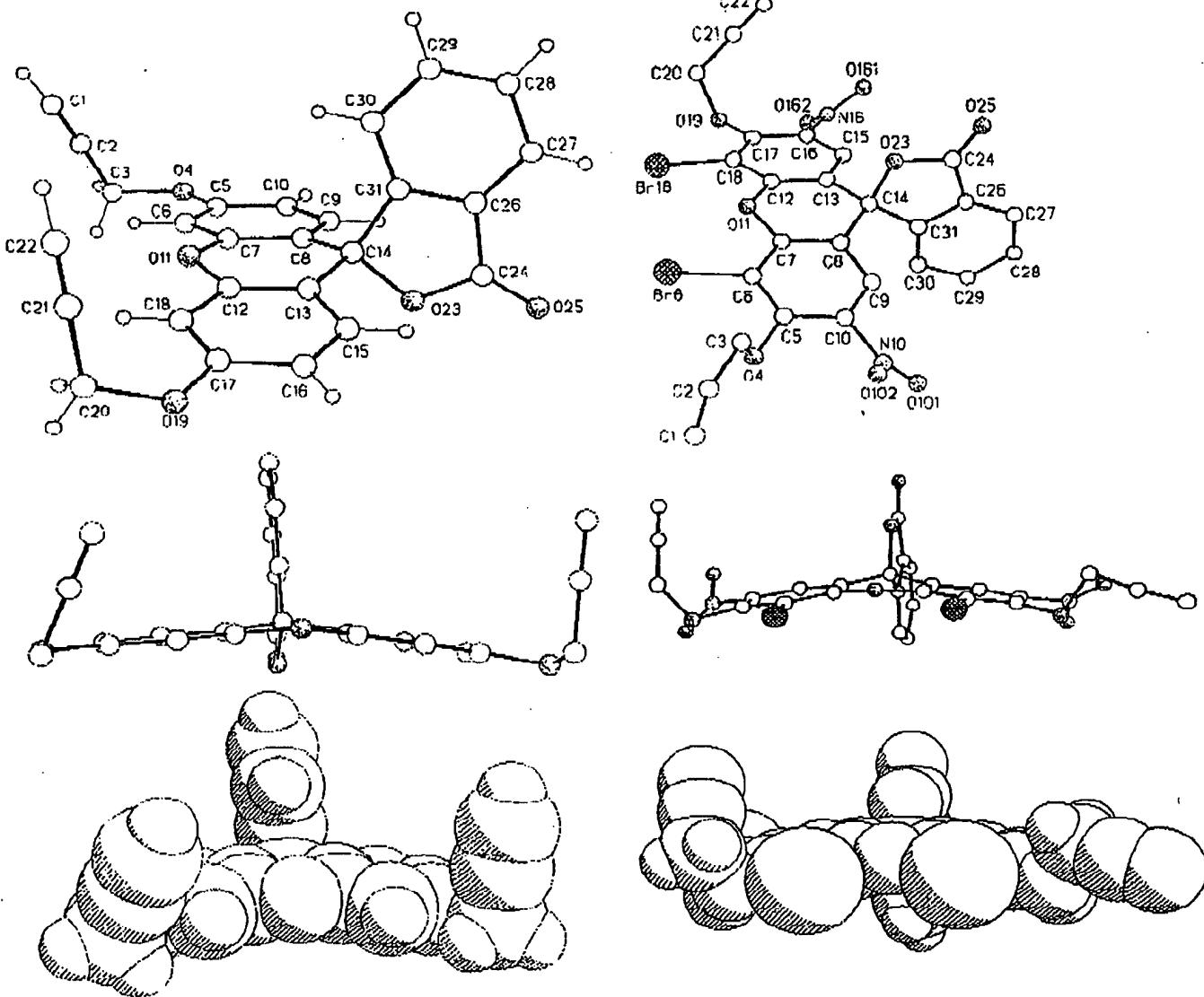


Abb. 3. Struktur von 22b (links) und von $22c \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (rechts) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet



Konkav-Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

Im Kristallverband bildet der Makrocyclus 9 durch eine wechselseitige Verzahnung der Sesselrohrförmige Kanäle aus (Abb. 2), in denen Dichlormethan clathratartig eingelagert ist. Das Dichlormethan liegt auf zu gleichen Teilen besetzten Splitpositionen und bildet nur sehr schwache Kontakte zu den DIn-Einheiten von 9. Der kürzeste Abstand wird zwischen Cl1 und Cl1a gefunden und beträgt 362 pm (weitere Abstände: Cl1 – C18 = 372, Cl1 – C17 = 373 und Cl1 – C2a = 386 pm).

Die Strukturen der beiden Dipropinspirolactone 22b und 22c wurden durch ihre Einkristallstrukturanalysen bestätigt. Man findet in beiden Fällen (Abb. 3), daß die Benzo-furanon-Einheit und die Benzolringe der Xanthen-Einheit exakt planar sind.

Tab. 2. Vergleich der Bindungslängen [pm] in den Lactonringen der Dipropiolactone 22b und 22c

	22b	22c
C14-O23	148.4	146.0
C14-C31	150.9	152.1
O23-C24	136.2	138.8
C24-O25	120.3	119.4
C24-C26	146.8	146.6
C26-C31	138.0	134.8

Die Bindungsabstände im Lactonring sind bei den beiden Derivaten 22b und 22c bei nahezu identischen Winkeln leicht unterschiedlich und weisen eine Alternanz bezüglich der Abweichung von Standardbindungslängen auf (Tab. 2). Man kann die Lockerung der C_{sp}–O-Lactonbindung gegenüber dem Normalwert von 143 pm als ein Maß für das Vorliegen zwitterionischer Grenzstrukturen werten. In Fluoranfarbstoffen mit ähnlichem Gerüst sind Werte von 153 pm keine Seltenheit¹⁰. Die C_{sp}–O-Lactonbindung (C14 – O23) ist bei 22b im Vergleich zu 22c etwas verlängert. Dies könnte auf eine Begünstigung zwitterionischer Strukturen durch die elektronenziehenden Substituenten am Xanthengerüst von 22b zurückzuführen sein.

Im Eosin-B-Derivat 22c · CH₂Cl₂ liegen im Kristallverband (Abb. 4) zwei Spiromoleküle derartig übereinander, daß die Bromatome des einen Moleküls über den Mittelpunkten der Xanthen-Benzolringe des jeweils anderen Spirolactons lokalisiert sind (in der Art eines versetzten Face-to-face-Stackings¹¹). Mit 515 pm (für Br18) bzw. 560 pm (für Br6) liegen diese Abstände jedoch außerhalb der Summe der van der Waals-Radien, so daß hier keine nennenswerten Wechselwirkungen vorliegen dürften. Die Dichlormethanmoleküle sind auf zwei gleichbesetzten Splitlagen außerhalb der Spirolactone angeordnet und zeigen keine Kontakte zu diesen.

Die beiden Spirolactone 22b und 22c · CH₂Cl₂ zeigen einen interessanten Unterschied bezüglich der Ausrichtung des Benzo-furanonringes. In 22b liegt dieser auf der konvexen Seite der Xanthen-Einheit, in 22c · CH₂Cl₂ hingegen auf der konkaven Seite des gleichermaßen gekrümmten Xanthenbausteins. Dies führt im Kristall von 22b zusammen mit den Propin-Einheiten zur Ausbildung eines Halbhohl-

raums (was man besonders gut am Kalottenmodell, Abb. 3 unten, erkennt), der in 22c · CH₂Cl₂ fehlt.

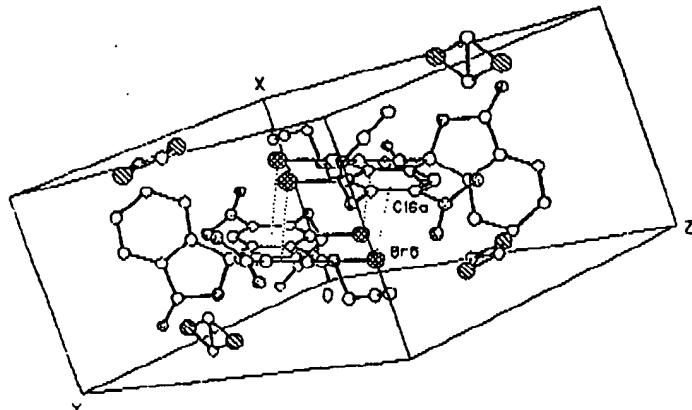


Abb. 4. Elementarzelle von 22c · CH₂Cl₂. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Br6 – x(C12a,C13a,C15a-18a) 560, Br18 – x(C5a-10a) 515

Das Fernziel, Konkavfarbstoffe als Sensoren zum selektiven Farbnachweis bestimmter Gastverbindungen einzusetzen, kann erst erreicht werden, wenn es gelingt, diesen Farbstofftyp noch gastempfindlicher zu machen. Es bietet sich an, sowohl empfindlichere Chromophore als auch gastselektivere Hohlräume zu entwickeln und geeignet miteinander zu koppeln.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel und die Gewährung eines Promotionsstipendiums für R. B.

Experimenteller Teil

Sehmelzpunkte: Mikroskopieheiztisch der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. – R-Werte wurden unter standardisierten Bedingungen auf DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F₂₅₄, Nr. 5550 Merck AG, in einer dampfgesättigten Kammer bestimmt. Die Detektion erfolgte durch UV (254 nm) und zusätzlich durch ein Tauchbad aus SbCl₃/CCl₄ (1:4 v/v), das die synthetisierten Verbindungen auf charakteristische Weise anfärbt, angegeben in Klammern. – NMR: WH-90 (¹H: 90 MHz; ¹³C: 22.6 MHz), AC-200 (¹H: 200.1 MHz; ¹³C: 50.3 MHz), WM-250 (¹H: 250.1 MHz; ¹³C: 62.7 MHz) und WM-400 (¹H: 400.2 MHz; ¹³C: 100.6 MHz) Bruker-Physik AG, Karlsruhe. – MS: MS-30 und MS-30, A.E.I., Manchester, 70 eV (DEI). – FAB-MS: Concept 1 H, Cratos, Manchester, GB in mNBA (*m*-Nitrobenzylalkohol) als Matrix. – IR: Unicam SP 1100 Spektrometer, Pye Unicam Ltd., Cambridge, GB, bzw. IFS-11sv-Spektrometer, Bruker-Physik AG, Karlsruhe. – UV/Vis: Spektrophotometer 550, Perkin Elmer, Überlingen. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn. – Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und sofern notwendig getrocknet. Reagenzien wurden, soweit nicht ausdrücklich erwähnt, in kommerzieller Qualität eingesetzt.

out,out-6,13,23,30,39,46-Hexaoxaoctacyclo[10.16.16.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{11,14,2^{15,18}.2^{17,20}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadodecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-1,18-diol} (1) entsteht durch Einwirkung von Hydroxid-Ionen auf 2. Für analytische Zwecke empfiehlt sich jedoch das folgende Verfahren zur Herstellung.

lung von kristallisiertem **1**: Eine Lösung von 4.89 mg (5.00 μ mol) **1** in 0.2 ml CH_2Cl_2 und 0.1 ml DMSO wird nach Zugabe von einem Tropfen H_2O bis zur Entfärbung gerührt (ca. 2 h). Man läßt das Lösungsmittel abdunsten, wobei **1** auskristallisiert, filtriert ab und erhält **1** in farblosem Kristallnadeln. Ausb. 3.46 mg (82%), Schmp. $> 250^\circ\text{C}$, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_3): 0.23 (orange). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3Cl_2)/[D_6DMSO 2:1, v/v): $\delta = 4.82$ (s, 12H, OCH_2), 6.86 (dd, $J_1 = 8.7$, $J_2 = 2.5$ Hz, 12H, 3,5-H), 7.21 (dd, $J_1 = 8.7$, $J_2 = 2.5$ Hz, 12H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3Cl_2)/[D_6DMSO 2:1, v/v): $\delta \approx 54.91$ (t, 6C, OCH_2), 69.63 (s, 6C, $\equiv \text{CC}=\text{}$), 74.76 (s, 6C, $\equiv \text{CCH}_2$), 79.54 (s, 2H, Ar, COH), 112.96 (d, 12C, C-3,5), 128.72 (d, 12C, C-2,6), 140.99 (s, 6C, C-1), 155.33 (s, 6C, C-4). — FAB-MS: $m/z = 821.3$ [M^+].

4,4'-Bis(2-propoxy)benzophenon (**8**): 12.85 g (60.0 mmol) 4,4'-Dihydroxybenzophenon (**7**) werden in 125 ml Aceton gelöst und 21.4 ml (240 mmol) 3-Brom-1-propin sowie langsam 23.22 g (168 μ mol) fein gepulvertes Kaliumcarbonat zugegeben. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 150 ml H_2O und 150 ml CHCl_3 versetzt, geschüttelt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit 100 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 100 ml 10proz. Natronlauge und einmal mit 100 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Es wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 16.63 g (95%) **8** als reines, farbloses Pulver mit Schmp. 86°C , R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_3): 0.49 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.46$ (t, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\equiv \text{CH}$), 4.73 (d, $J = 2.5$ Hz, 4H, OCH_2), 7.00 (dd, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 4H, 3,5-H), 7.78 (dd, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 4H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta \approx 55.90$ (t, 2C, OCH_2), 76.19 (d, 2C, $\equiv \text{CH}$), 77.91 (s, 2C, $\equiv \text{CCH}_2$), 114.42 (d, 4C, C-3,5), 131.45 (s, 2C, C-1), 132.19 (d, 4C, C-2,6), 160.77 (s, 2C, C-4), 194.34 (s, 1C, $\text{C}=\text{O}$). — MS (70 eV): m/z (%) = 290 (32) [M^+], 251 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 223 (8) [251 - CO], 195 (1) [223 - CO], 159 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2^+$], 131 (12) [159 - CO], 121 (17) [159 - C_2H_4], 103 (9). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3360 s, 3330 s ($\equiv \text{C}-\text{H}$), 2140 m ($\text{C}=\text{C}$), 1655 s ($\text{C}=\text{O}$), 1615 vs, 1520 s, 1463 w, 1454 w, 1425 m (OCH_2), 1388 m, 1330 s, 1308 s, 1260 s (Ar-O), 1187 s, 1137 s, 1025 vs (R-O), 973 m, 961 m, 942 s, 860 s, 783 s, 655 s. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 223 nm (32440), 285 (42915).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Ber. 290.0943 Gef. 290.0944 (MS)
Ber. C 78.61 H 4.86 Gef. C 77.46 H 4.73

2,9,19,26-Tetraoxapentacyclo[30.2.2.2^{10,11}.2^{12,14}.2^{27,28}]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetra-14,31-dion (**9**): 10.0 g (50.0 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in einem Gemisch aus 600 ml frisch destilliertem Pyridin und 25 ml frisch destilliertem Acetonitril unter Ar auf 60°C erwärmt. Nun tropft man eine Lösung von 2.90 g (10.0 μ mol) **8** in 125 ml frisch destilliertem Pyridin mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.1 ml $\text{s}^{-1/2}$ zu und röhrt anschließend noch 1 h bei 60°C . Die erkaltete Reaktionsmischung wird mit 1 l H_2O verdünnt, der Niederschlag mit einer Fritte abgetrennt, mit 250 ml H_2O gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Der trockene, beigegebogene pulvrig Feststoff wird an Kieselgel (63–100 μm , Eluent: Cyclohexan/THF 3:7, v/v) grob getrennt und ein zweites Mal an Kieselgel (63–100 μm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Die das Produkt enthaltenden Fraktionen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und zur Entfernung von clathratartig eingeschlossenem CH_2Cl_2 pulvriert (vorsichtig, da sich **9** leicht elektrostatisch auflädt!) und erneut i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.97 g (34%), farbloses Pulver, Zera. $> 220^\circ\text{C}$, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_3): 0.27 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.85$ (s, 8H, OCH_2), 6.97 (dd, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 8H, 3,5-H), 7.80 (dd, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 8H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.91$ (t, 4C, OCH_2), 71.40 (s, 4C, $\equiv \text{CC}=\text{}$),

74.27 (s, 4C, $\equiv \text{CCH}_2$), 114.49 (d, 8C, C-3,5), 131.57 (s, 4C, C-1), 132.36 (d, 8C, C-2,6), 160.44 (s, 4C, C-4), 194.19 (s, 2C, $\text{C}=\text{O}$). — MS (70 eV): $m/z = 376$ (1) [M^+], 455 (0.05) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$], 363 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$], 288 (1.5), 214 (16) [$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2^+$], 185 (1), 157 (1), 121 (100) [214 - $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$], 93 (10). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2256 w ($\text{C}=\text{C}$), 1655 m ($\text{C}=\text{O}$), 1601 vs, 1576 m, 1504 m, 1446 w, 1418 w (OCH_2), 1367 w, 1308 m, 1283 m, 1263 s (Ar-O), 1222 m, 1170 s, 1165 m, 1140 w, 1038 s (R-O), 940 m, 860 m, 775 m. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 223 nm (65340), 285 (80390).

Clathrat 9 · CH_2Cl_2 : **9** wird aus Dichlormethan umkristallisiert; beim Eindampfen des Lösungsmittels kristallisiert **9 · CH_2Cl_2** aus. Zera. $> 220^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.32$ (s, 2H, CH_2Cl_2), 4.85 (s, 8H, OCH_2), 6.97 (dd, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 8H, 3,5-H), 7.80 (dd, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 8H, 2,6-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2257 w ($\text{C}=\text{C}$), 1644 m ($\text{C}=\text{O}$), 1600 vs, 1577 m, 1502 m, 1455 w (CH_2Cl_2), 1446 w, 1418 w (OCH_2), 1366 w, 1306 m, 1284 m, 1262 s (Ar-O), 1220 s, 1166 s, 1149 m, 1021 s (R-O), 929 m, 851 m, 768 m, 732 w (CH_2Cl_2). — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 1 und 2 sowie Tab. 3 und 4.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_6$ (661.5) Ber. C 70.81 H 3.96 Gef. C 71.12 H 4.01

14,31-Bis(4-methoxyphenyl)-2,9,19,26-tetraoxapentacyclo[30.2.2.2^{10,11}.2^{13,18}.2^{27,28}]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetra-14,31-diol (**10**): Zur Herstellung der Grignard-Verbindung wird unter Argonenschutz zu 58 mg (2.40 mmol) Magnesiumspänen langsam eine Lösung von 0.30 ml (2.40 mmol) 4-Bromanisol in 15 ml wasserfreiem Ether getropft. Anschließend wird noch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nun werden 577 mg (1.00 mmol) gut getrocknetes, Dichlormethan-freies **9** in fester Form portionierweise unter Schutzgas eingetragen, und anschließend wird erneut 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die erkalte Reaktionsmischung auf ca. 10 g Eis geschüttet und mit 25 ml ges. NH_4Cl -Lösung versetzt. Anschließend wird mit 50 ml H_2O verdünnt, mit 50 ml CH_2Cl_2 versetzt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander dreimal mit 50 ml ges. NaHSO_3 -Lösung, dreimal mit 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung, einmal mit 50 ml H_2O und zweimal mit 50 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das zötlige Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63–100 μm , Eluent Cyclohexan/Aceton 9:1, später 4:1 und 7:3, v/v) getrennt. Man erhält 228 mg (29%) **10** als farbloses, analytisch reinen Feststoff mit Schmp. $> 250^\circ\text{C}$, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_3): 0.21 (orange). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.75$ (s, 6H, OCH_3), 4.69 (s, 8H, OCH_2), 6.79 (dd, $J_1 = 8.5$, $J_2 = 2.5$ Hz, 4H, 3,5-H), 6.82 (dd, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.5$ Hz, 8H, 3',5'-H), 7.15 (dd, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.3$ Hz, 8H, 2',6'-H), 7.16 (dd, $J_1 = 8.5$, $J_2 = 2.5$ Hz, 4H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.24$ (q, 2C, OCH_3), 56.14 (t, 4C, OCH_2), 71.05 (s, 4C, $\equiv \text{CC}=\text{}$), 74.74 (s, 4C, $\equiv \text{CCH}_2$), 81.03 (d, 4C, Ar, COH), 113.14 (d, 4C, C-3,5), 113.97 (d, 8C, C-3',5'), 129.06 (d, 4C, C-2,6), 129.15 (d, 8C, C-2',6'), 139.60 (s, 2C, C-1), 140.80 (s, 4C, C-1'), 156.33 (s, 4C, C-4'), 158.51 (s, 2C, C-4). — FAB-MS: $m/z = 793.3$ [$\text{M}^+ + \text{H}$], 775.3 [$\text{M}^+ - \text{OH}$].

$\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_8$ (792.9) Ber. C 78.27 H 5.08 Gef. C 78.30 H 5.04

1,18-Bis(4-methoxyphenyl)-2,9,19,26-tetraoxapentacyclo[30.2.2.2^{10,11}.2^{15,16}.2^{27,28}]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetra-14,31-diylium-bis(tetrafluoroborat) (**11**): 79.3 mg (0.10 mmol) **10** werden in 2.0 ml Acetanhydrid unter Ar gelöst, und die Lösung wird auf 0°C abgekühlt. Nun werden langsam 0.12 ml (1.0 mmol) 50proz. wäßrige HBF_4 unter Rühren zugeropft, wobei sich die Lösung orange färbt. Nachdem 30 min bei 0°C gerührt wurde, werden 25 ml eiskalter Ether zugesetzt, und 1 h



Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

wird bei 0°C gerührt. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff (11) wird abgesaugt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 52.4 mg (56%) 11 als orangefarbener Feststoff mit Schmp. > 250°C, R_f (Ethanol, $SbCl_3$): 0.63 (rot). — 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 4.10 (s, 6H, OCH_3), 5.09 (s, 8H, OCH_2), 7.30 (dd, $J_1 = 8.5, J_m = 2.5$ Hz, 4H, 2,6-H), 7.33 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.5$ Hz, 8H, 2',6'-H), 7.57 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.5$ Hz, 8H, 3,5'-H), 7.59 (dd, $J_1 = 8.5, J_m = 2.5$ Hz, 4H, 3,5-H). — ^{13}C -NMR ($CD_2Cl_2/[D_6]DMSO$): δ = 57.02 (q, 2C, OCH_3), 57.92 (t, 4C, OCH_2), 72.18 (s, 4C, $\equiv CC\equiv$), 73.91 (s, 4C, $\equiv CCH_2$), 116.55 (d, 4C, C-3,5), 117.32 (d, 8C, C-3',5'), 131.87 (s, 2C, C-J), 133.10 (s, 4C, C-1'), 142.72 (d, 4C, C-2,6), 143.21 (d, 8C, C-2',6'). 168.57 (s, 4C, C-4'). 170.36 (s, 2C, C-4). 192.01 (s, 2C, Ar₃C⁺). — MS ($C_{32}H_{38}O_8^+ + 2BF_4^-$) (70 eV): m/z (%) = 68 [BF_4^+], 49 [BF_4^+]. — FAB-MS ($C_{32}H_{38}O_8^+ + 2BF_4^-$): m/z = 910.3 [Kation⁺ + $m-O(N(C_6H_5)CH_2O^-)$], 759.3 [Kation⁺ + H]. — UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 483 nm (102000).

out,out-1-Ethoxy-18-methyl-6,13,23,30,39,36-hexaoxaoctacyclo-[16.16.16.2^{1,3}.2^{1,4}.⁹.2^{1,22}.2^{1,34}.2^{1,35}.2^{1,36}.2^{1,37}.2^{1,38}.2^{1,39}.2^{1,40}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadecaen-8,10,25,27,41,43-hexalin (14): 3.60 g (18.0 mmol) $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ werden in einer Lösung aus 120 ml Acetonitril und 5 ml Pyridin auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung tropft man eine Lösung aus 210 mg (1.00 mmol) 12 und 225 mg (1.00 mmol) 13 in 25 ml Pyridin mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.1 ml s⁻¹^{10,11}. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 60°C gerührt und die erkaltete Reaktionsmischung mit 250 ml H_2O versetzt. Man filtriert vom ausgefallenen Niederschlag ab, wascht mit 250 ml H_2O nach und trocknet im Exsikkator. Man erhält 0.39 g eines beigen Pulvers, das auf 1.0 g Kieselgel aufgezogen wird und säulenchromatographisch (50 g Kieselgel 63–100 μm , Eluent: Cyclohexan/Ether 1:3, v/v) getrennt wird. Die das Produkt enthaltenden Fraktionen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, und man erhält 61 mg (14%) 14 als farblosen Feststoff mit Schmp. > 250°C. Die ebenfalls entstandenen Makrocyclen 15 und 16 wurden nicht isoliert; für sie stehen gezielte Synthesen zur Verfügung^{11–13}. R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, $SbCl_3$): 0.52 (braunorange). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 3.05 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 4.76 (s, 12H, $OCH_2C\equiv$ und $OCH_2C\equiv$), 6.87 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.0$ Hz, 6H, 3,5-H), 6.96 (dd, $J_1 = 8.8, J_m = 2.4$ Hz, 6H, 3',5'-H), 7.07 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.0$ Hz, 6H, 2,6-H), 7.38 (dd, $J_1 = 8.8, J_m = 2.4$ Hz, 6H, 2',6'-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 15.37 (q, 1C, OCH_2CH_3), 30.89 (q, 1C, Ar₃CCH₃), 50.83 (s, 1C, Ar₃CCH₃), 55.65 (t, 3C, $OCH_2C\equiv$), 55.92 (t, 3C, $OCH_2C'\equiv$), 58.96 (t, 1C, OCH_2CH_3), 70.78 (s, 3C, $\equiv CC'\equiv$), 71.14 (s, 3C, $\equiv CC\equiv$), 74.84* (s, 3C, $\equiv CC'CH_2$), 74.93* (s, 3C, $\equiv CCH_2$), 85.32 (s, 1C, Ar₃COEt), 113.98* (d, 6C, C-3',5'), 114.10* (d, 6C, C-3,5), 129.84 (d, 6C, C-2,6), 130.13 (d, 6C, C-2',6'), 137.80 (s, 3C, C-1'), 142.67 (s, 3C, C-1), 155.42 (s, 3C, C-4), 156.22 (s, 3C, C-4'). — FAB-MS: m/z = 865.4 [M⁺ + H], 849.3 [M⁺ + CH_3], 836.4 [M⁺ + C_6H_5], 819.4 [M⁺ + OC_6H_5].

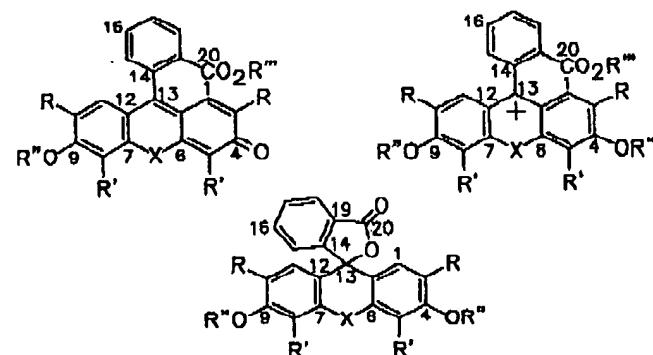
$C_{39}H_{44}O_8$, (865.0) Ber. C 82.59 H 5.13 Gef. C 82.30 H 5.15

out,out-18-Methyl-6,13,23,30,39,46-hexaoxaoctacyclo-[10.10.10.2^{1,11}.2^{1,22}.2^{1,34}.2^{1,35}.2^{1,36}.2^{1,37}.2^{1,38}.2^{1,39}.2^{1,40}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadecaen-8,10,25,27,41,43-hexalin-1-ol (17): Eine Lösung von 9.07 mg (10.0 μ mol) 18 in 0.4 ml CH_2Cl_2 und 0.2 ml DMSO wird nach Zugabe von 1 Tropfen H_2O bis zur Entfärbung gerührt (ca. 2 h). Man läßt das Lösungsmittel abdampfen, bis 17 auskristallisiert, filtriert ab und erhält 7.13 mg (85%) 17 in farblosen Kristallnadeln, Schmp. > 250°C, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, $SbCl_3$): 0.39 (braunorange). — 1H -NMR ($CD_2Cl_2/[D_6]DMSO$): δ = 2.12 (s, 3H, CH_3), 4.78 (s, 6H, $OCH_2C\equiv$), 4.81 (s, 6H, $OCH_2C\equiv$), 6.85 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.1$ Hz, 6H, 3,5-H), 6.87 (dd, $J_1 = 8.8, J_m = 2.5$ Hz, 6H, 3',5'-H), 7.07 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.0$ Hz, 6H, 2,6-H), 7.38 (dd, $J_1 = 8.8, J_m = 2.4$ Hz, 6H, 2',6'-H). — ^{13}C -NMR ($CD_2Cl_2/[D_6]DMSO$): δ = 15.37 (q, 1C, OCH_2CH_3), 30.89 (q, 1C, Ar₃CCH₃), 50.83 (s, 1C, Ar₃CCH₃), 55.65 (t, 3C, $OCH_2C\equiv$), 55.92 (t, 3C, $OCH_2C'\equiv$), 58.96 (t, 1C, OCH_2CH_3), 70.78 (s, 3C, $\equiv CC'\equiv$), 71.14 (s, 3C, $\equiv CC\equiv$), 74.84* (s, 3C, $\equiv CC'CH_2$), 74.93* (s, 3C, $\equiv CCH_2$), 85.32 (s, 1C, Ar₃COEt), 113.98* (d, 6C, C-3',5'), 114.10* (d, 6C, C-3,5), 129.84 (d, 6C, C-2,6), 130.13 (d, 6C, C-2',6'), 137.80 (s, 3C, C-1'), 142.67 (s, 3C, C-1), 155.42 (s, 3C, C-4), 156.22 (s, 3C, C-4'). — FAB-MS: m/z = 865.4 [M⁺ + H], 849.3 [M⁺ + CH_3], 836.4 [M⁺ + C_6H_5], 819.4 [M⁺ + OC_6H_5].

2.1 Hz, 6H, 2,6-H), 7.22 (dd, $J_1 = 8.8, J_m = 2.5$ Hz, 6H, 2',6'-H). — ^{13}C -NMR ($CD_2Cl_2/[D_6]DMSO$): δ = 31.03 (q, 1C, Ar₃CCH₃), 51.02 (s, 1C, Ar₃CCH₃), 54.93 (t, 3C, $OCH_2C\equiv$), 55.79 (t, 3C, $OCH_2C\equiv$), 69.61 (s, 3C, $\equiv CC'\equiv$), 70.83 (s, 3C, $\equiv CC\equiv$), 74.80 (s, 3C, $\equiv CC'CH_2$), 75.98 (s, 3C, $\equiv CC\equiv$), 79.46 (s, 1H, Ar₃COH), 112.95 (d, 6C, C-3,5), 114.15 (d, 6C, C-3,5), 128.76 (d, 6C, C-2',6'), 129.94 (d, 6C, C-2,6), 141.11 (s, 3C, C-1'), 142.65 (s, 3C, C-1), 155.36* (s, 3C, C-4), 155.42* (s, 3C, C-4'). — FAB-MS: m/z = 837.3 [M⁺ + H], 821.3 [M⁺ + CH_3], 819.3 [M⁺ + OH]. $C_{57}H_{48}O_8$, (863.9) Ber. C 81.80 H 4.82 Gef. C 81.65 H 4.84

out,out-1-Ethoxy-18-methyl-6,13,23,30,39,36-hexaoxaoctacyclo-[16.16.16.2^{1,3}.2^{1,4}.⁹.2^{1,22}.2^{1,34}.2^{1,35}.2^{1,36}.2^{1,37}.2^{1,38}.2^{1,39}.2^{1,40}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-1-ylium-tetrafluoroborat (18): 86.5 mg (0.10 mmol) 14 werden unter Ar in 2.0 ml Acetanhydrid gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt. Nun werden langsam 60 μ l (0.48 mmol) 50proz. wäßrige HBF_4^- unter Rühren zugetropft, wobei sich die Lösung orange färbt. Nachdem 30 min bei 0°C gerührt wurde, werden 25 ml eiskalter Ether zugesetzt, und 1 h wird bei 0°C gerührt. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff (18) wird abgesaugt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 65.7 mg (72%) 18 als orangefarbener Feststoff mit Schmp. > 250°C, R_f (Ethanol, $SbCl_3$): 0.60 (braunorange). — 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 2.08 (s, 3H, CH_3), 4.77 (s, 6H, OCH_3), 5.06 (s, 6H, OCH_2), 6.89 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.0$ Hz, 6H, 3,5-H), 7.08 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.0$ Hz, 6H, 2,6-H), 7.30 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.5$ Hz, 6H, 3',5'-H), 7.53 (dd, $J_1 = 9.0, J_m = 2.5$ Hz, 6H, 3',5'-H). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 30.97 (q, 1C, Ar₃CCH₃), 50.84 (s, 1C, Ar₃CCH₃), 55.71 (t, 3C, $OCH_2C\equiv$), 57.96 (t, 3C, $OCH_2C'\equiv$), 70.79 (s, 3C, $\equiv CC'\equiv$), 72.24 (s, 3C, $\equiv CC\equiv$), 73.91 (s, 3C, $\equiv C'CH_2$), 74.98 (s, 3C, $\equiv CCH_2$), 114.09 (d, 6C, C-3,5), 117.44 (d, 6C, C-3,5), 129.85 (d, 6C, C-2,6), 133.13 (s, 3C, C-1'), 142.68 (s, 3C, C-1), 143.50 (d, 6C, C-2,6), 155.42 (s, 3C, C-4), 168.54 (s, 3C, C-4'), 193.36 (s, 1C, Ar₃C⁺). — FAB-MS ($C_{57}H_{48}O_8^+ + BF_4^-$): m/z = 838.4 [Kation⁺ + F], 819.4 [Kation⁺], 804.4 [Kation⁺ + CH_3]. — MS ($C_{57}H_{48}O_8^+ + BF_4^-$): m/z = 68 [BF₄]⁺, 49 [BF₄]⁺. — UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 263 nm (15100), 476 (45300).

Im folgenden für die NMR-Zuordnungen verwendete Atom-Numerierung:



3,3-Bis(4-(2-propoxy)phenyl)phthalid (22a): Eine Lösung von 3.18 g (10.0 mmol) Phenolphthalein (19a) in 25 ml Ethanol wird nach Zugabe von 3.87 g (28.0 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat, 2 Siedesteine und 3.57 ml (40.0 mmol) 3-Brom-1-propin 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die zunächst lilafarbene Lösung verfärbt sich dabei über ultram nach beigegefärbten. Die Reaktionsmischung wird nach dem Erkalten mit 50 ml H_2O versetzt und dreimal mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wer-

den zweimal mit 50 ml 10proz. Natronlauge gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält 3.78 g (96%) eines 1H -NMR-reinen, schwach gelblichen bläsigem Feststoffs (22a), der zur weiteren Synthese nicht zusätzlich gereinigt zu werden braucht. Für analytische Zwecke wurde eine kleine Probe säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 63–100 μm). Eluent: Cyclohexan/Ether 1:1, v/v, was zu einem farblosen Feststoff führt. R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, $SbCl_3$): 0.40 (rosa). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.51 (t, J = 2.4 Hz, 2H, $\equiv CH$), 4.65 (d, J = 2.4 Hz, 4H, OCH_2), 6.90 (dd, J_a = 9.0, J_m = 2.5 Hz, 4H, 3,5,8,10-H), 7.24 (dd, J_a = 9.0, J_m = 2.5 Hz, 4H, 2,6,7,11-H), 7.51 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 1.0, J_p = 0.8 Hz, 1H, 15-H), 7.52 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 7.2, J_p = 1.0 Hz, 1H, 17-H), 7.67 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 7.2, J_p = 1.2 Hz, 1H, 16-H), 7.90 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 1.2, J_p = 0.8 Hz, 1H, 18-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 55.77 (t, 2C, OCH_2), 75.86 (d, 2C, $\equiv CH$), 78.25 (s, 2C, $\equiv CCH_2$), 91.38 (s, 1C, C-13), 114.66 (d, 4C, C-3,5,8,10), 124.02 (d, 1C, C-15), 125.48 (s, 1C, C-19), 125.96 (d, 1C, C-18), 128.54 (d, 4C, C-2,6,7,11), 129.29 (d, 1C, C-17), 133.89 (s, 2C, C-1,12), 134.18 (d, 1C, C-16), 152.33 (s, 1C, C-14), 157.59 (s, 2C, C-4,9), 169.76 (s, 1C, C-20). — MS (70 eV): m/z (%) = 394 (54) [M^+], 355 (1.5) [$M^+ - C_6H_5$], 350 (8) [$M^+ - CO_2$], 311 (100) [$350 - C_6H_5$], 283 (13) [$311 - CO$], 272 (7) [$311 - C_6H_5$], 263 (24) [$M^+ - C_6H_5O$], 244 (9), 235 (4) [$311 - C_6H_4$], 215 (19), 196 (5) [$235 - C_6H_5$], 168 (5) [$196 - CO$], 159 (26), 131 (19) [C_6H_5O]. $C_{26}H_{16}O_4$ Ber. 394.1205 Gef. 394.1208 (MS)

3',6'-Bis(2-propinylxy)spiro[phthalid-3,9'-xanthen] (22b) und 20b: 33.24 g (100 mmol) Fluorescein (19b) werden zusammen mit 38.7 g (280 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat und 35 ml (400 mmol) 3-Brom-1-propin in 200 ml DMF 2 h bei 60°C erwärmt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 600 ml H_2O verdünnt, der farbige Niederschlag an einer Fritte abfiltriert, mit 500 ml H_2O gewaschen und 1 d bei 60°C i. Wasserstrahlvak. getrocknet. Der getrocknete Feststoff besteht laut 1H -NMR aus einem ca. 9:1-Gemisch der beiden Konstitutionsisomere 20b und 22b. Das erwünschte farblose Isomere 22b wird an einer kurzen Filterstufe (Kieselgel 63–100 μm) mit CH_2Cl_2 eluiert, wonach man einen nur noch schwach gefärbten Feststoff erhält. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man 3.87 g (9.5%) des Spirolacton-Isomeren 22b in analytisch reinen, farblosen wulstförmigen Kristallen. Zur Gewinnung des auf der Filterstufe zurückgebliebenen Propinester-Isomeren 20b kocht man den orangen Rückstand in Aceton auf, filtriert von Kieselgelresten ab und kristallisiert aus CH_2Cl_2 um. Ausb. 31.2 g (76%) 20b in reiner, kristalliner Form.

20b: Schmp. 200°C, orangefarbener Feststoff (CH_2Cl_2). R_f (Ethanol, $SbCl_3$): 0.62 (orange). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.31 (t, J = 2.4 Hz, 1H, $CO_2CH_2C=CH$), 2.59 (t, J = 2.4 Hz, 1H, $ArOCH_2C=CH$), 4.53 (dd, 3J = 15.5, 4J = 2.4 Hz, 1H, CO_2CH_2), 4.58 (dd, 3J = 15.5, 4J = 2.4 Hz, 1H, CO_2CH_2), 4.75 (d, J = 2.4 Hz, 2H, $ArOCH_2$), 6.40 (d, J_m = 2.0 Hz, 1H, 8-H), 6.49 (dd, J_a = 9.8, J_m = 2.0 Hz, 1H, 10-H), 6.76 (dd, J_a = 9.0, J_m = 2.4 Hz, 1H, 3-H), 6.81 (d, J_a = 9.8 Hz, 1H, 11-H), 6.87 (d, J_a = 9.0 Hz, 1H, 2-H), 7.02 (d, J_a = 2.4 Hz, 1H, 5-H), 7.30 (ddd, J_a = 7.6, J_m = 1.4, J_p = 0.6 Hz, 1H, 15-H), 7.65 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 7.7, J_p = 1.4 Hz, 1H, 17-H), 7.73 (ddd, J_a = 7.7, J_m = 7.6, J_p = 1.4 Hz, 1H, 16-H), 8.23 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 1.4, J_p = 0.6 Hz, 1H, 18-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 408 (100) [$M^+ + H$], 380 (1) [$M^+ - CO$], 369 (10) [$M^+ - C_6H_5$], 325 (66) [$M^+ - CO_2C_6H_5$], 309 (24) [$364 - OC_6H_5$], 297 (52) [$325 - CO$], 286 (24) [$325 - C_6H_5$], 258 (24) [$286 - CO$]. $C_{21}H_{16}O_3$ Ber. 408.0998 Gef. 408.1004 (MS)

Ber. C 76.46 H 3.95 Gef. C 76.61 H 4.02

22b: Schmp. 193°C, farblose Kristalle (CH_2Cl_2). R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, $SbCl_3$): 0.40 (gelb). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.55 (t, J =

2.4 Hz, 2H, $\equiv CH$), 4.70 (d, J = 2.4 Hz, 4H, OCH_2), 6.66 (dd, J_a = 8.8, J_m = 2.4 Hz, 2H, 3,10-H), 6.70 (dd, J_a = 8.8, J_p = 0.5 Hz, 2H, 2,11-H), 6.86 (dd, J_m = 2.4, J_p = 0.5 Hz, 2H, 5,8-H), 7.15 (ddd, J_a = 7.5, J_m = 1.2, J_p = 0.8 Hz, 1H, 13-H), 7.60 (ddd, J_a = 7.5, J_m = 7.3, J_p = 1.2 Hz, 1H, 16-H), 7.65 (ddd, J_a = 7.5, J_m = 7.3, J_p = 1.4 Hz, 1H, 17-H), 8.00 (ddd, J_a = 7.5, J_m = 1.4, J_p = 0.8 Hz, 1H, 18-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 56.04 (t, 2C, OCH_2), 76.23 (d, 2C, $\equiv CH$), 77.90 (s, 2C, $\equiv CCH_2$), 82.88 (s, 1C, C-13), 102.12 (d, 2C, C-5,8), 112.14 (s, 2C, C-1,12), 112.18 (d, 2C, C-3,10), 123.99 (d, 1C, C-15), 125.07 (d, 1C, C-18), 126.75 (s, 1C, C-19), 129.24 (d, 2C, C-2,11), 129.82 (d, 1C, C-17), 135.10 (d, 1C, C-16), 152.34 (s, 2C, C-6,7), 153.04 (s, 1C, C-14), 159.18 (s, 2C, C-4,9), 169.37 (s, 1C, C-20). — MS (70 eV): m/z (%) = 408 (2) [$M^+ + H$], 364 (71) [$M^+ - CO_2$], 325 (100) [$364 - C_6H_5$], 309 (40) [$364 - OC_6H_5$], 297 (32) [$325 - CO$], 286 (35) [$325 - C_6H_5$], 258 (24) [$286 - CO$]. — IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3350 w ($=C-H$), 2070 w ($C=O$), 1779 vs ($C=O$), 1625 s, 1587 m, 1515 s, 1470 w, 1434 s (OCH_2), 1342 m, 1290 m (Ester-C=O), 1252 s (Ar-OI), 1202 s, 1128 s (Ester-CO₂), 1145 s (R-O), 992 w, 933 s, 850 n, 770 m, 695 s, 650 s. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 228 nm (56790), 273 (8470). — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 3 sowie Tab. 2, 3 und 5.

$C_{34}H_{16}O_5$ Ber. 408.0998 Gef. 408.0981 (MS)

4',5'-Dibromo-2',7'-dinitro-3',6'-bis(2-propinylxy)spiro[phthalid-3,9'-xanthen] · CH_2Cl_2 (22c · CH_2Cl_2) und 21c: 25 g (40 mmol) Eosin B, Dinatriumsalz (19c) werden zusammen mit 15.0 g (110 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat und 14 ml (160 mmol) 3-Brom-1-propin in 100 ml DMF 2 h bei 60°C erwärmt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 250 ml H_2O verdünnt, der farbige Niederschlag an einer Fritte abfiltriert, mit 200 ml H_2O gewaschen und 1 d bei 60°C i. Wasserstrahlvak. getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird an einer kurzen Filtersäule (Kieselgel 63–100 μm) mit CH_2Cl_2 eluiert, wonach man einen nur noch schwach gefärbten Feststoff erhält. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man 2.57 g (9.0%) des Spirolacton-Isomeren 22c · CH_2Cl_2 in analytisch reinen, farblosen Kristallen. Zur Gewinnung des auf der Filtersäule zurückgebliebenen Propinester-Isomeren 21c kocht man den farbigen Rückstand in Aceton auf, filtriert von Kieselgelresten ab und kristallisiert aus CH_2Cl_2 um. Man erhält 20.3 g (75%) 21c in reiner kristalliner Form.

21c: Schmp. > 300°C, grünlich glänzende Kristalle (CH_2Cl_2). R_f (Ethanol, $SbCl_3$): 0.64 (ohne $SbCl_3$; rosalila, mit $SbCl_3$; orange). — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 3.32 (t, J = 2.4 Hz, 1H, $\equiv CH$), 4.71 (d, J = 2.4 Hz, 2H, CO_2CH_2), 7.00 (s, 2H, 2-, 11-H), 7.57 (ddd, J_a = 7.2, J_m = 1.1, J_p = 0.8 Hz, 1H, 15-H), 7.82 (ddd, J_a = 8.1, J_m = 7.2, J_p = 1.1 Hz, 1H, 17-H), 7.92 (ddd, J_a = 8.1, J_m = 7.4, J_p = 1.1 Hz, 1H, 16-H), 8.20 (ddd, J_a = 7.4, J_m = 1.1, J_p = 0.8 Hz, 1H, 18-H). — FAB-MS: m/z = 616.8 [$M^+ + H$].

22c · CH_2Cl_2 : Schmp. 198°C, farblose Kristalle (CH_2Cl_2). R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, $SbCl_3$): 0.51 (gelb). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.43 (t, J = 2.4 Hz, 2H, $\equiv CH$), 4.81 (d, J = 2.4 Hz, 4H, OCH_2), 5.14 (s, 2H, CH_2Cl_2), 7.07 (ddd, J_a = 7.8, J_m = 1.7, J_p = 0.9 Hz, 1H, 15-H), 7.10 (s, 2H, 2,11-H), 7.64 (ddd, J_a = 8.2, J_m = 7.8, J_p = 1.4, 1H, 16-H), 7.67 (ddd, J_a = 8.2, J_m = 7.2, J_p = 1.7, 1H, 17-H), 7.99 (ddd, J_a = 7.2, J_m = 1.4, J_p = 0.9, 1H, 18-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 62.56 (t, 2C, OCH_2), 77.20 (d, 2C, $\equiv CH$), 78.28 (s, 2C, $=CCH_2$), 79.30 (s, 1C, C-13), 111.14 (s, 2C, C-1,12), 116.87 (s, 2C, C-5,8), 123.53 (d, 1C, C-15), 123.81 (d, 2C, C-2,11), 125.54 (s, 1C, C-19), 126.59 (d, 1C, C-18), 131.73 (d, 1C, C-17), 136.49 (d, 1C, C-16), 142.19 (s, 2C, C-3,10), 150.02 (s, 2C, C-6,7), 151.14 (s, 2C, C-4,9), 151.23 (s, 1C, C-14), 167.36 (s, 1C, C-20). — FAB-MS: m/z = 654.8 [$M^+ + H$]. — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 3 und 4 sowie Tab. 2, 3 und 6.



Konkavе Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

Dispirophthalid-3,14'-[2,9,19,26]tetraoxapentacyclo[30.2.2.2^{10,13,21,23}]dodecaen-4,6,21,23-tetra-3',3'-phthalid] (23a): 10.0 g (50 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O werden in 950 ml Acetonitril auf 60°C erwärmt. Zu dieser Lösung werden auf einmal 3.94 g (10.0 mmol) 22a, gelöst in 50 ml Acetonitril, gegeben, und es wird noch 6 h bei 60°C gerührt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter Röhren langsam mit 250 ml H₂O versetzt. Der ausgesetzte Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen, im Exsikkator getrocknet und an 500 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Aceton 2:1, v/v) säulenchromatographisch aufgetrennt. Man erhält 1.46 g (1.86 mmol, 38%) eines 1:1-Gemisches beider möglichen Stereoisomere (A, B) von 23a (durch NMR-Integration ermittelt) sowie nicht weiter isolierte Oligomere, Polymere und Mischfraktionen. Schmp. > 270°C, farbloser Feststoff, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₃): 0.12 (rosa). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.79 (s, 8H, OCH₂), 6.94 (dd, J₁ = 9.0, J₂ = 2.5 Hz, 8H, 3,5,8,10-H), 7.29 (dd, J₁ = 9.0, J₂ = 2.5 Hz, 8H, 2,6,7,11-H), 7.58 (ddd, J₁ = 8.0, J₂ = 1.0 Hz, 2H, 15-H), 7.59 (ddd, J₁ = 8.0, J₂ = 7.5, J₃ = 1.0 Hz, 2H, 17-H), 7.73 (ddd, J₁ = 8.0, J₂ = 7.5, J₃ = 1.5 Hz, 2H, 16-H, Stereoisomer A), 7.73 (ddd, J₁ = 8.0, J₂ = 7.5, J₃ = 1.5 Hz, 2H, 16-H, Stereoisomer B), 7.91 (ddd, J₁ = 8.0, J₂ = 1.5, J₃ = 1.0 Hz, 2H, 18-H). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 56.27 (t, 4C, OCH₂), 71.18 (s, 4C, ≡CC≡), 73.12 (s, 4C, ≡CCH₂), 91.55 (s, 2C, C-13), 114.99 (d, 8C, C-3,5,8,10), 124.45 (d, 2C, C-15), 125.80 (s, 2C, C-19a oder -19b), 125.88 (s, 2C, C-19a oder -19b), 126.18 (d, 2C, C-18), 128.98 (d, 8C, C-2,6,7,11), 129.76 (d, 2C, C-17), 134.54 (d, 2C, C-16n), 134.55 (s, 4C, C-1,12), 134.70 (d, 2C, C-16b), 152.46 (s, 2C, C-14), 157.66 (s, 4C, C-4,9), 169.70 (s, 2C, C-20a oder -20b), 169.75 (s, 2C, C-20a oder -20b)¹³). — FAB-MS: m/z = 785.3 [M⁺ + H]. — IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2921 w, 2849 w, 2254 vw (C≡C), 1770 vs (C=O), 1760 vs (C=O), 1609 m, 1580 w, 1509 vs, 1466 w, 1447 w (OCH₂), 1416 w, 1361 w, 1301 w, 1286 m, 1261 m (Ester-C=O), 1223 s (Ar—O), 1179 s, 1164 w, 1123 w, 1104 m (Ester-CO₂), 1085 m, 1021 s (R—O), 967 w, 945 w, 930 w, 836 m, 753 w. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 216 nm (48010), 228 (51060), 273 (9530), 282 (8380).

C₃₂H₂₄O₁₀ (784.8) Ber. C 79.58 H 4.11 Gef. C 79.52 H 4.08

Dispirophthalid-3,41'-[2,8,15,21,27,34]hexaoxaheptacyclo[33.3.1.1^{3,7}.1^{14,18}.1^{10,20}.1^{19,23}.1^{22,26}]tetratetraconta-1(39),3,5,7(40),16,18,20(42),22,24,26(44),35,37-dodecaen-10,12,29,31-tetra-43',3'-phthalid] (23b): 2.40 g (12.0 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O werden in 450 ml Acetonitril auf 60°C erwärmt. Zu dieser Lösung werden auf einmal 816 mg (2.00 mmol) 22b, gelöst in 50 ml Acetonitril, gegeben. Anschließend wird noch 6 h bei 60°C gerührt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter Röhren langsam mit 750 ml H₂O versetzt. Der ausgesetzte farblose Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen, im Exsikkator getrocknet, an 150 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Aceton 4:1) säulenchromatographisch aufgetrennt und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Man erhält 104 mg (0.13 mmol, 13%) der beiden stereoisomeren Cyclodimeren 23b, 21 mg (17 µmol) der stereoisomeren Cyclotrimeren 26 sowie nicht näher untersuchte höhere Oligomere und Polymere.

23: Schmp. > 250°C, farblose Kristalle, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₃): 0.16 (gelb). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.83 (s, 8H, OCH₂), 6.60 (dd, J₁ = 8.6, J₂ = 2.4 Hz, 4H, 3,10-H), 6.68 (d, J₁ = 8.6 Hz, 4H, 2,11-H), 6.89 (d, J₁ = 2.4 Hz, 4H, 5,8-H), 7.16 (ddd, J₁ = 7.4, J₂ = 1.4, J₃ = 0.9 Hz, 2H, 15-H), 7.61 (ddd, J₁ = 7.4, J₂ = 7.1, J₃ = 1.4 Hz, 2H, 16-H), 7.65 (ddd, J₁ = 7.1, J₂ = 6.8, J₃ = 1.4 Hz, 2H, 17-H), 8.02 (ddd, J₁ = 6.8, J₂ = 1.4, J₃ = 0.9 Hz, 2H, 18-H). — FAB-MS: m/z = 813.1 [M⁺ + H].

C₃₂H₂₄O₁₀ (812.8) Ber. C 76.84 H 3.47 Gef. C 76.79 H 3.46

Triphiro[2,8,15,21,27,34,40,46,53-nonaoxadecacyclo[33.3.1.1^{3,7}.1^{14,18}.1^{16,20}.1^{19,23}.1^{22,26}.1^{28,30}.1^{31,33}]hexahexaconta-1(58),3,5,7(59),16,18,20(61),22,24,26(63),35,37,39(64),41,43,45(66),54,56-octadecaen-10,12,29,31,48,50-hexnin-60,3':62,3":65,3'''-trisphthalid] (26): Schmp. > 250°C, farbloser Feststoff, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₃): 0.03 (gelb). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.78 (s, 12H, OCH₂), 6.63 (dd, J₁ = 8.8, J₂ = 2.6 Hz, 6H, 3,10-H), 6.70 (d, J₁ = 8.8 Hz, 6H, 2,11-H), 6.84 (d, J₁ = 2.6 Hz, 6H, 5,8-H), 7.16 (ddd, J₁ = 7.5, J₂ = 1.4, J₃ = 0.9 Hz, 3H, 3H, 15-H), 7.60 (ddd, J₁ = 7.5, J₂ = 7.5, J₃ = 1.4 Hz, 3H, 3H, 16-H), 7.65 (ddd, J₁ = 7.5, J₂ = 7.5, J₃ = 1.4 Hz, 3H, 17-H), 8.01 (ddd, J₁ = 7.5, J₂ = 1.4, J₃ = 0.9 Hz, 3H, 3H, 18-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.46 (t, 6C, OCH₂), 71.36 (s, 6C, ≡CC≡), 74.27 (s, 6C, ≡CCH₂), 82.85 (s, 3C, C-13), 101.89 (d, 6C, C-5,8), 112.54 (s, 6C, C-1,12), 112.59 (d, 6C, C-3,10), 124.08 (d, 3C, C-15), 125.16 (d, 3C, C-18), 126.79 (s, 3C, C-19), 129.39 (d, 6C, C-2,11), 129.92 (d, 3C, C-17), 135.20 (d, 3C, C-16), 152.40 (s, 6C, C-6,7), 153.01 (s, 3C, C-14), 159.04 (s, 6C, C-4,9), 169.40 (s, 3C, C-20). — FAB-MS: m/z = 1219.3 [M⁺ + H].

39,40,42,44'-Tetrabrom-6',17',25',36'-tetranitrodispirophthalid-3,41'-[2,8,15,21,27,34]hexaoxaheptacyclo[33.3.1.1^{3,7}.1^{14,18}.1^{16,20}.1^{19,23}.1^{22,26}]tetratetraconta-1(39),3,5,7(40),16,18,20(42),22,24,26(44),35,37-dodecaen-10,12,29,31-tetra-43',3'-phthalid] (23c): 1.20 g (6.0 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O werden in 200 ml Acetonitril auf 55°C erwärmt. Zu dieser Lösung werden 656 mg (1.00 mmol) gut getrocknetes, Dichlormethan-freies 22c, gelöst in 50 ml Acetonitril, in einem Mal gegeben. Anschließend wird noch 45 min bei 55°C gerührt (ein Erwärmen von ca. 1 h führt bereits zu einer plötzlich austretenden Violetfärbung der Reaktionsmischung und zu nicht näher identifizierten Zersetzungprodukten). Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter Röhren langsam mit 500 ml H₂O versetzt. Der dabei ausgesetzte farblose Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen, im Exsikkator getrocknet, an 100 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Aceton 4:1, v/v) säulenchromatographisch aufgetrennt und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Man erhält 58.3 mg (89 µmol, 9%) der beiden stereoisomeren Cyclodimeren 23c sowie nicht näher untersuchte höhere Oligomere und Polymere. Schmp. > 250°C, farblose Kristalle (CH₂Cl₂), R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₃): 0.22 (gelb). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.86 (s, 8H, OCH₂), 7.07 (ddd, J₁ = 7.9, J₂ = 1.5, J₃ = 0.9 Hz, 2H, 15-H), 7.08 (s, 4H, 2,11-H), 7.65 (ddd, J₁ = 8.1, J₂ = 7.9, J₃ = 1.2 Hz, 2H, 21H, 16-H), 7.68 (ddd, J₁ = 8.1, J₂ = 7.4, J₃ = 1.5 Hz, 2H, 17-H), 8.01 (ddd, J₁ = 7.4, J₂ = 1.2, J₃ = 0.9 Hz, 2H, 18-H). — FAB-MS: m/z = 1304.8 [M⁺ + H].

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der dikalorischen Makrocyclen 24a–c: 89 mg (600 µmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat werden in 5 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ unter Ar suspendiert. Nun werden 230 µmol des jeweiligen Bis(spirolacton)makrocyclus 23a–c (Stereoisomerengemisch), gelöst in 4 ml wasserfreiem CH₂Cl₂, auf einmal zugesetzt, und es wird 5 h bei Raumtemp. unter Ar im Ultraschall behandelt. Anschließend wird mit einer Umkehrstufe abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 24a–c als ¹H-NMR-reine, charakteristisch farbige Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute. Zu analytischen Zwecken werden die Produkte aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

1,18-Bis[2-(methoxycarbonyl)phenyl]J-2,9,19,26-tetraoxapentacyclo[30.2.2.2^{10,13,21,23}]dodecaen-4,6,21,23-tetra-3',3'-phthalid (24a): Aus 196 mg (250 µmol) 23a erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 244 mg (247 µmol, 99%) ¹H-NMR-reines 24a als orangefarbene blasigen Feststoff, Schmp. > 250°C (CH₂Cl₂), R_f (Ethanol, SbCl₃): 0.43 (orangerosa). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.87

(s, 6 H, OCH₂), 5.10 (s, 8 H, OCH₂), 6.97 (dd, *J*₁ = 9.0, *J*₂ = 2.8 Hz, 8 H, 2,6,11-H), 7.40 (dd, *J*₁ = 9.0, *J*₂ = 2.8 Hz, 8 H, 3,5,8,10-H), 7.59 (ddd, *J*₁ = 8.1, *J*₂ = 7.5, *J*₃ = 1.2 Hz, 2 H, 17-H), 7.62 (ddd, *J*₁ = 7.9, *J*₂ = 1.2, *J*₃ = 0.9 Hz, 2 H, 15-H), 7.74 (ddd, *J*₁ = 8.1, *J*₂ = 7.5, *J*₃ = 1.4 Hz, 2 H, 16-H), 7.91 (ddd, *J*₁ = 7.9, *J*₂ = 1.4, *J*₃ = 0.9 Hz, 2 H, 18-H). — FAB-MS (C₃₄H₃₀O)⁺ 2BF₄⁻: *m/z* = 1140.3 [Kation²⁺ + *m*-O₂N(C₆H₅)CH₂O⁻]. 989.3 [Kation⁺ + H]. — UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 507 nm, 407.

41,43-Bis[2-(methoxycarbonyl)phenyl]-2,8,15,21,27,34-hexanxa-heptacyclo[3.3.1.1^{3,7}.1^{4,8}.1^{10,20}.1^{12,22}.1^{24,26}]tetraconta-1(39).3,5,7(40).16,18,20(42).22,24,26(44).35,37-dodecaen-10,12,29,31-tetraen-41,43-diylium-bis(tetrafluoroborat) (24b): Nach dem allgemeinen Verfahren erhält man aus 81.3 mg (100 μmol) 23b (Stereoisomerengemisch) 98 mg (97 μmol , 97%) des gewünschten gelben Dikations 24b mit Schmp. > 250 °C. *R*_f (Ethanol, SbCl₃):

Tab. 3. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von 9 · CH₂Cl₂^[a], 22b und 22c · CH₂Cl₂^[b]. System: SHELLXTL-PLUS; Strukturlösung: Direkte Methoden; Verfeinerung: „full matrix least squares“. Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome: Reiter-Modell, fixierte isotrope *U*: $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$

	9 · CH ₂ Cl ₂	22b	22c · CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₃₉ H ₂₄ O ₆ · CH ₂ Cl ₂	C ₂₆ H ₁₆ O ₅	C ₂₆ H ₁₂ N ₂ O ₉ Br ₂ · CH ₂ Cl ₂
Formelgewicht [a.m.u.]	661.5	408.4	741.1
Kristalldimensionen [mm]	0.30 x 0.50 x 0.6	0.25 x 0.25 x 0.10	0.20 x 0.25 x 0.7
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Int. Tab. Nr.	2	61	2
<i>a</i> [pm]	777.9(1)	1433.2(2)	794.8(1)
<i>b</i> [pm]	933.3(1)	1270.6(3)	1108.6(1)
<i>c</i> [pm]	1234.3(1)	2061.2(3)	1658.9(2)
α [°]	96.98(1)	90	103.30(1)
β [°]	100.60(1)	90	91.24(1)
γ [°]	110.05(1)	90	93.75(1)
<i>V</i> [nm ³]	0.8107(2)	3.754(1)	1.4172(2)
<i>Z</i>	1	8	2
ρ (ber.) [g cm ⁻³]	1.355	1.446	1.737
μ (MoK _α) [mm ⁻¹]	0.245	0.101	3.106
F(000)	342	1696	732
Temp. (K)	298	193	293
Meßbereich	h: -9 → 9 k: -11 → 10 l: 0 → 14	h: -16 → 0 k: 0 → 15 l: -24 → 0	h: -9 → 9 k: -13 → 12 l: 0 → 19
Scan-Typ	ω/θ	ω/θ	ω
Reflexbreite [°]	1.00 + 0.35 tan θ	1.00 + 0.35 tan θ	0.80 + 0.35 tan θ
gemessene Reflexe	2979	3298	5270
symmetrieunabhängige Reflexe	2834	3298	4998
beobachtete Reflexe			
mit $ F > 3\sigma(F)$	2133		
$ F > 4\sigma(F)$	1911		3159
Parameter	218	286	363
Gewichtungsschema	$\sigma^2(F) + 0.0005F^2$	$\sigma^2(F) + 0.0004F^2$	$\sigma^2(F) + 0.0015F^2$
<i>R</i>	0.065	0.053	0.074
<i>R</i> _w	0.069	0.046	0.078
Restelektronendich-			
<i>t_c</i> , max./min.			
[<i>c</i> · 10 ⁻⁴ pm ⁻³]	0.37/-0.50	0.25/-0.31	1.71 (nahe Cl)/ -1.07

^[a] Extinktionskorrektur: C in CH₂Cl₂ fehligordnet mit a.o.f. = 0.5. — ^[b] Empirische Absorptionskorrektur mit XABS⁽¹⁴⁾; Lösungsmittel isotrop; C in CH₂Cl₂ fehligordnet mit a.o.f. = 0.5.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 9 · CH₂Cl₂. Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors, s.o.f.(C-1M) = 0.5

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-77(5)	8235(4)	3477(3)	54(2)
C(2)	493(5)	8628(4)	2696(3)	54(2)
C(3)	1289(5)	9098(5)	1734(3)	59(2)
O(1)	3108(3)	8992(3)	1851(2)	56(1)
C(4)	3205(5)	7558(4)	1674(3)	46(1)
O(5)	4992(5)	7545(4)	1801(3)	51(2)
C(6)	5265(5)	6164(4)	1624(3)	48(1)
C(7)	3718(4)	4747(4)	1299(3)	44(1)
C(8)	1939(5)	4794(4)	1171(3)	48(1)
C(9)	1646(5)	6171(4)	1371(3)	49(1)
C(10)	3901(5)	3220(4)	1048(3)	49(1)
O(2)	2594(4)	2118(3)	409(2)	63(1)
C(11)	5652(5)	3006(4)	1559(3)	46(1)
C(12)	6801(5)	3822(4)	2616(3)	53(2)
C(13)	8399(5)	3560(4)	3070(3)	53(2)
C(14)	8085(5)	2489(4)	2457(3)	50(2)
C(15)	7751(5)	1638(4)	1411(3)	53(2)
C(16)	6146(5)	1900(4)	984(3)	51(2)
O(3)	10491(4)	2183(3)	2703(2)	63(1)
C(17)	11819(6)	3094(5)	3800(3)	68(2)
C(18)	11220(5)	2642(5)	4801(3)	59(2)
C(19)	10717(5)	2238(4)	5600(3)	55(2)
C1(1)	5550(4)	1727(5)	5090(3)	228(3)
C(1M)	5669(11)	201(28)	4518(7)	192(12)

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 22b. Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3747(3)	4592(3)	2613(2)	56(2)
C(2)	3981(2)	4218(3)	2123(2)	35(1)
C(3)	4302(2)	3778(2)	1904(2)	31(1)
O(4)	3884(1)	2788(2)	1345(1)	27(1)
C(5)	2945(2)	2773(2)	1219(1)	22(1)
C(6)	2371(2)	3647(2)	1243(1)	22(1)
C(7)	1431(2)	3526(2)	1112(1)	21(1)
C(8)	1043(2)	2564(2)	955(1)	21(1)
C(9)	1639(2)	1702(2)	927(2)	28(1)
C(10)	2574(2)	1795(2)	1056(1)	25(1)
O(11)	924(1)	4443(2)	1156(1)	27(1)
C(12)	26(2)	4431(2)	913(1)	22(1)
C(13)	-430(2)	3517(2)	748(1)	22(1)
C(14)	9(2)	2454(2)	855(1)	22(1)
C(15)	-1323(2)	3624(3)	479(2)	28(1)
C(16)	-1730(2)	4595(2)	394(2)	28(1)
C(17)	-1253(2)	5495(3)	586(1)	24(1)
C(18)	-369(2)	5628(2)	844(1)	23(1)
O(19)	-1716(2)	6423(2)	472(1)	30(1)
C(20)	-1362(2)	7354(3)	778(2)	30(1)
C(21)	-1568(3)	7354(3)	1475(2)	32(1)
C(22)	-1762(3)	7366(3)	2024(2)	32(2)
O(23)	-178(2)	1818(2)	265(1)	25(1)
C(24)	-739(2)	982(2)	401(2)	23(1)
O(25)	-1017(2)	403(2)	-18(1)	33(1)
C(26)	-903(2)	953(2)	1104(1)	23(1)
C(27)	-1369(2)	215(2)	1477(2)	28(1)
C(28)	-1359(3)	343(3)	2141(2)	34(1)
C(29)	-898(2)	1193(3)	2418(2)	34(1)
C(30)	-445(2)	1943(3)	2042(2)	30(1)
C(31)	-457(2)	1807(2)	1377(1)	23(1)



Konkavc Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

0.41 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.86$ (s, 6H, OCH_3), 5.12 (s, 8H, OCH_3), 6.77 (dd, $J_n = 8.4$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 3,10-H), 6.95 (d, $J_n = 8.4$ Hz, 4H, 2,11-H), 7.06 (d, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 5,8-H), 7.19 (ddd, $J_n = 7.9$, $J_m = 1.1$, $J_p = 0.8$ Hz, 2H, 15-H), 7.63 (ddd, $J_n = 8.2$, $J_p = 7.4$, $J_m = 1.4$ Hz, 2H, 16-H), 7.65 (ddd, $J_n = 8.2$, $J_p = 7.4$, $J_m = 1.1$ Hz, 2H, 17-H), 7.99 (ddd, $J_n = 7.9$, $J_m = 1.4$, $J_p = 0.8$ Hz, 2H, 18-H). — FAB-MS ($\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}^{2+}2\text{BF}_4^-$): 1168.3 [Kation $^{2+}$ + $m\text{-O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{O}^-$], 1017.3 [Kation $^+$ + H]. — UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 435$ nm.

39,40,42,44-Tetrabrom-41,43-bis[2-(methoxycarbonyl)phenyl]-6,17,25,36-tetranitro-2,8,15,21,27,34-hexaoxaheptacyclo[33.3.1.1^{1,7},1^{4,11},10²⁰,11²³,12²⁴]tetraconta-1(39),3,5,7(40),16,18,20(42),22,24,26(44),35,37-dodecuen-10,12,29,31-tetraen-41,43-diylum-bis(tetrafluoroborat) (24c): Nach dem allgemeinen Verfahren erhält man aus 32.7 mg (25 μmol) 23c (Stereoisomerengemisch) 27.1 mg (18 μmol , 72%) des schwach gelblichen Dikations 24c mit Schmp. $> 250^\circ\text{C}$ (CH_2Cl_2). R_f (Ethanol, SbCl_3): 0.47 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.86$ (s, 6H, OCH_3), 5.13 (s, 8H, OCH_3), 7.12 (ddd, $J_n = 7.7$, $J_m = 1.4$, $J_p = 1.0$ Hz, 2H, 15-H), 7.29 (s, 4H, 2,11-H).

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 22c · CH_2Cl_2 . Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors. s.o.J(C-32, C-33) = 0.5

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1775(31)	7634(22)	8105(16)	174(9)
C(2)	1651(21)	7246(23)	7375(8)	153(12)
C(3)	1624(15)	7142(14)	6540(6)	79(6)
O(4)	3296(8)	6820(7)	6223(3)	53(3)
C(5)	3397(12)	6701(9)	5389(5)	44(4)
C(6)	2951(12)	5583(9)	4832(5)	42(3)
Br(6)	2117(1)	4195(1)	5210(1)	56(1)
C(7)	3232(12)	5435(9)	3987(5)	39(3)
C(8)	3860(11)	6430(8)	3677(5)	37(3)
C(9)	4327(12)	7535(8)	4243(5)	42(3)
C(10)	4085(12)	7666(8)	5066(5)	43(3)
N(10)	4608(13)	8900(8)	5644(5)	54(4)
O(101)	5987(12)	9366(7)	5498(5)	72(3)
O(102)	3727(12)	9306(8)	6145(5)	82(4)
O(11)	2818(8)	4276(5)	3494(3)	42(2)
C(12)	3384(12)	4023(8)	2695(5)	39(3)
C(13)	4008(11)	4930(8)	2319(5)	34(3)
C(14)	4036(11)	6294(7)	2761(5)	35(3)
C(15)	4524(12)	4573(8)	1513(5)	43(3)
C(16)	4481(13)	3334(9)	1117(5)	47(4)
N(16)	5161(14)	3007(8)	253(5)	62(4)
O(161)	4626(15)	3641(9)	-192(5)	113(5)
O(162)	6010(16)	2218(10)	96(6)	119(5)
C(17)	3884(12)	2415(8)	1502(6)	46(4)
C(18)	3318(13)	2763(8)	2298(5)	42(3)
Br(18)	2564(2)	1567(1)	2862(1)	59(1)
O(19)	3909(10)	1182(6)	1105(4)	63(3)
C(20)	2362(19)	552(11)	721(8)	91(6)
C(21)	1399(18)	1208(10)	231(8)	74(5)
C(22)	713(22)	1734(14)	-168(9)	99(7)
O(23)	2580(7)	6816(5)	2454(3)	35(2)
C(24)	3086(12)	7801(8)	2109(5)	40(3)
O(25)	2068(9)	8326(6)	1807(4)	60(3)
C(26)	4930(11)	7988(8)	2204(5)	36(3)
C(27)	5990(14)	8845(9)	1967(6)	52(4)
C(28)	7649(17)	8816(12)	2115(7)	68(5)
O(29)	9300(15)	7909(13)	2481(7)	76(5)
C(30)	7223(13)	7027(10)	2706(6)	55(4)
C(31)	5505(11)	7110(8)	2560(5)	38(3)
C(32)	-36(37)	-124(19)	4509(14)	93(8)
C(1)	-74(9)	1323(6)	5349(4)	183(2)
C(33)	-933(34)	4779(22)	-331(11)	71(6)
Cl(2)	-480(19)	5075(14)	774(9)	384(7)

7.67 (ddd, $J_n = 8.1$, $J_p = 7.7$, $J_m = 1.2$ Hz, 2H, 16-H), 7.68 (ddd, $J_n = 8.1$, $J_p = 7.5$, $J_m = 1.4$ Hz, 2H, 17-H), 8.03 (ddd, $J_n = 7.5$, $J_p = 1.2$, $J_m = 1.0$ Hz, 2H, 18-H). — FAB-MS ($\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}^{2+}2\text{BF}_4^-$): 1660.0 [Kation $^{2+}$ + $m\text{-O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{O}^-$], 1509.0 [Kation $^+$ + H]. — UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 417$ nm.

Messung der Solvatochromie- und Halochromieeffekte von 2 gegenüber 4: 1.00 ml einer $5.0 \cdot 10^{-6}$ M Lösung des Makrobicyclus 1 in CH_2Cl_2 werden mit 250 μmol des potentiellen Gasts geschüttelt. Anschließend wird die Abweichung $\Delta\lambda_{\text{max}}(2)$ der längstwelligen UV/Vis-Bande vom Normalwert bestimmt: $\Delta\lambda_{\text{max}}(2) = \lambda_{\text{max}}(2 \text{ mit Gast}) - \lambda_{\text{max}}(2 \text{ ohne Gast})$; $\lambda_{\text{max}}(2 \text{ ohne Gast}) = 476$ nm. Mit 1.00 ml einer $1.0 \cdot 10^{-6}$ M Lösung der monokationischen Referenzverbindung 4 in CH_2Cl_2 verfährt man ebenso. Man ermittelt die Differenz $\Delta\lambda_{\text{max}}(4) = \lambda_{\text{max}}(4 \text{ mit Gast}) - \lambda_{\text{max}}(4 \text{ ohne Gast})$; $\lambda_{\text{max}}(4 \text{ ohne Gast}) = 486$ nm. Die $\Delta\Delta\lambda_{\text{max}}$ -Werte, die ein Maß für die relative Komplexbildungsfähigkeit von 2 gegenüber 4 sind, ergeben sich zu $\Delta\Delta\lambda_{\text{max}} = \Delta\lambda_{\text{max}}(2) - \Delta\lambda_{\text{max}}(4)$ und sind für eine Auswahl potentieller Gastmoleküle in Schema 7 aufgelistet.

Röntgenstrukturanalysen von 9 · CH_2Cl_2 , 22b und 22c · CH_2Cl_2 wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatischer Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) gemessen; s. a. Abb. 1–4 sowie Tab. 2–6. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56368, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹¹ ¹² F. Vögle, Plenarvortrag auf dem *11. Internationalen Farbensymposium*, Montreux, 1991. — ^{11b} F. Vögle, M. Bauer, C. Thilgen, P. Kuops, *Chimia*, 1991, 45, 60–62. — ^{12c} R. Berscheid, F. Vögle, *Synthesis*, 1992, 58–62.

¹³ Übersichten zu Chromolophophoren siehe: ^{12a} M. Takagi, K. Ueno, *Top. Curr. Chem.* 1984, 121, 39–63. — ^{12b} E. Weber, *Kontakte (Darmstadt)*, 1984/1, S. 26–43. — ^{12c} H.-G. Löhrl, F. Vögle, *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 65–72. — ^{12d} T. Kaneda, Yukio Gosei Kagaku Kyokaishi, 1988, 46, 96–107. Siehe auch: ^{12e} C. Reichardt, S. Ashari-Fard, *Angew. Chem.* 1991, 103, 614–616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 558–560. Zur Nutzung derartiger Verbindungen im Zusammenhang mit Halochromieeffekten siehe: ^{12f} G. Hollmann, F. Vögle, *Chem. Ber.* 1984, 117, 1355–1363. — ^{12g} C. Reichardt, G. Schäfer, P. Milar, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1990, 55, 97–118.

¹³ A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1902, 35, 1189–1201. Die pH-abhängige Bildung des gelben Trityl-Kations aus Triphenylmethanol wurde seinerzeit als Halochromie bezeichnet. Heute wird dieses Verhalten „triviale Halochromie“ genannt, um es von der „eigentlichen Halochromie“ oder „Halo-Solvatochromie“, bei der lediglich Ladungen verschoben werden, zu unterscheiden. Näheres und Grundsätzliches hierzu siehe C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1990, S. 374ff.

¹⁴ Unter großem Hohlraum bzw. Großhohlraum verstehen wir Molekülhöhlräume, die, verglichen z. B. mit [18]Krone-6, größere Gäste, wie z. B. organische Gastmoleküle und nicht lediglich kleine anorganische Kationen, aufnehmen können.

¹⁵ R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögle, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1687–1695.

¹⁶ Der Makrobicyclus 16 wurde bereits beschrieben: D. O’Kronley, S. R. Depineade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5544–5545. Während in jener Arbeit „die Umsetzung von 12 zum Makrobicyclus 16 unter Standardbedingungen mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in Pyridin fehlschlug“, konnten wir 16 aus 12 durch Umsetzung mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ sowohl in Pyridin als auch in Acetonitril sowie Gemischen der beiden Lösungsmittel in ähnlich hohen Ausbeuten (17–21% nach Säulenchromatographie) erhalten.

¹⁷ Eine derartige Umsetzung von Leukobasen mit $\text{Me}_2\text{O}^+\text{BF}_4^-$ zu den entsprechenden Carboxymethyl-Kationen ist unseres Wissens bislang noch nicht bekannt. Die Protonierung von Leukobasen zu entsprechenden Carbonsäure-Kationen mit starken

Mineralsäuren ist eine gängige Methode. Auch Lewissäuren wie Zink-Ionen können zum Aufbrechen des Lactonringes führen: R. F. Wright, *An Introduction to the Panchromatic Cyclor Product in Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao), Mita Press, Tokyo, 1989, S. 473–479.

⁽⁹⁾ C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990, Kap. 6.2.2.

⁽¹⁰⁾ Wir danken Prof. Dr. C. Reichardt für das Interesse und die Zusammenarbeit bei der Durchführung der geplanten Untersuchungen. Messungen in Marburg ergaben eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen $\pi - \pi^*$ -Absorptionsbands von 2 mit zunehmender Lösungsmittel polarität, die jedoch relativ gering ist. Eine Korrelation zwischen den $E_{(30)}$ - und den $E_{(2)}$ -Werten konnte nicht aufgestellt werden. Die dort gemessenen λ_{max} -Werte von 2 liegen um 2–3 nm höher als in Tab. 1 beschrieben. (Die Meßwerte aus Tab. 1 und Schema 7 wurden mit einem Spektrophotometer 550 (Perkin-Elmer) der Universität Bonn aufgenommen und sind untereinander vergleichbar.)

⁽¹¹⁾ Zur Einheitstruktur ähnlicher Verbindungen siehe M. Kubo, H. Yoshioka, K. Nakatsu, M. Matsumoto, Y. Saito, *X-ray Structures of Fluoran Color Formers in Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao), Mita Press, Tokyo, 1989, S. 223–225. Es wurde bezüglich der Faltung der Xanthen-Einheit eine zu 22c analoge Struktur gefunden. Ein neuerer Bericht über die Thermochromie von Fluoransfarbstoffen findet sich in M. Inouye, K. Tsuchiya, T. Kitao, *Angew. Chem.* 1992, 104, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 204–206.

⁽¹¹⁾ Zum Begriff des „offset face-to-face stacking“ siehe C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525–5534, und dort zitierte Literatur.

⁽¹²⁾ Hierzu wurde eine Dosierstation Fortuna-Optimat MP II, Graf GmbH & Co., Wertheim, verwendet.

⁽¹³⁾ Die beiden Stereoisomeren von 23 unterscheiden sich in den NMR-Spektren lediglich an den Positionen 16, 19 und 20. Die Zuordnungen von 16-H zu den beiden Stereoisomeren A und B sind willkürlich vorgenommen. Durch eine CH-Korrelation ist die Zuordnung der Signalpaare 16-H/C-16 beider Stereoisomeren jedoch relativ zueinander gesichert, ebenso die Übereinstimmung in der Zuordnung der anderen CH-Gruppen.

⁽¹⁴⁾ H. Hope, B. Moezzi, Programm XABS, University of California, Davis; B. Moezzi, PhD-Dissertation, University of California, Davis, 1987.

[172/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 142457-68-9 / 2: 141357-59-7 / 7: 611-99-4 / 8: 18296-80-5 / 9: 142457-69-0 / 10: 142457-70-3 / 11: 142457-72-3 / 12: 97920-65-5 / 13: 142044-06-2 / 14: 142457-73-6 / 17: 142457-75-8 / 18: 142457-77-0 / 19a: 77-09-8 / 19b: 2321-07-5 / 19c: 17372-87-1 / 20b: 142457-78-1 / 21c: 142457-80-5 / 22a: 142457-74-7 / 22b: 142457-79-2 / 22c: CH₂Cl: 142457-82-7 / 23a: 142482-20-0 / 23b: 142482-21-1 / 23c: 142482-22-2 / 24a: 142482-24-4 / 24b: 142482-26-6 / 24c: 142482-28-8 / 26: 142457-83-8 / 3-Brom-1-propin: 106-96-7 / 4-Bromanisol: 104-92-7